ANLEITUNG ZUR ANALYSE

DER

ASCHEN & MINERALWASSER

VON

ROBERT BUNSEN.

MIT EINER LITHOGRAPHIRTEN TAFEL UND SECHS TABELLEN.

ZWEITE AUFLAGE.

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1887.

ANLEITUNG ZUR ANALYSE

DER

ASCHEN UND MINERALWASSER.

Aus den «Annalen der Oenologie» und der «Zeitschrift für analytische Chemie» mit Genehmigung des Verfassers besonders abgedruckt.

ANLEITUNG ZUR ANALYSE

DER

ASCHEN & MINERALWASSER

VON

ROBERT BUNSEN.

MIT EINER LITHOGRAPHIRTEN TAFEL UND SECHS TABELLEN.

ZWEITE AUFLAGE.

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1887.

Inhalt.

I.

ASCHENANALYSE.

A. Vorbereitendes Verfahren.

Zur Analyse werden 7 bis 10 gr. der fein zerriebenen und gut gemischten, bei möglichst niederer Temperatur hergestellten Asche in einen etwa 300 C.C. fassenden, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Cylinder gebracht und etwa 20 C.C. Wasser hinzugefügt; dann wird so lange in den über der Flüssigkeit befindlichen Raum Kohlensäure eingeleitet, bis durch Schütteln keine Absorption mehr eintritt, die Flüssigkeit also vollständig gesättigt ist; hierzu ist häufiges Schütteln bei aufgesetztem Stopfen erforderlich. Der gesammte Inhalt des Cylinders wird darauf in eine Porzellanschale gespült. Ist am Glase des Cylinders kohlensaurer Kalk fest ankristallisirt, so wird derselbe dadurch entfernt, dass man wenig Wasser in den Cylinder giesst, denselben mit Kohlensäure wiederholt füllt und schüttelt, bis völlige Auflösung erfolgt ist; die Flüssigkeit wird nun ebenfalls in die Schale gebracht. Dann wird die ganze Masse auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und nach dem Erhitzen auf 160° C. mit Wasser behandelt, bis alle Alkalisalze ausgezogen sind. Die Lösung wird nun nochmals zur Trockne verdampft, um noch möglichst viel Gyps abzuscheiden und dieser durch ein sehr kleines Filter abfiltrirt, indem man die Flüssigkeit unmittelbar in einen gewogenen Tropfkolben ablaufen lässt. Die Trichterspitze darf hierbei nicht in das Filtrat ragen, auch dürfen keine verspritzten Tropfen an den inneren Wänden des Gefässes sein.

Der Chlormetalle, kohlensaure, schwefelsaure, in seltenen Fällen auch phosphorsaure Salze enthaltende lösliche Theil wird in nachfolgender Weise verarbeitet.

B. Analyse des im Wasser löslichen Theils.

Die im Tropfkolben befindliche, mit dem Waschwasser gehörig gemischte Lösung wird, da beim Stehen derselben Ausscheidungen erfolgen können, möglichst bald durch Abwiegen in 5 Portionen getheilt, die zu folgenden Bestimmungen dienen (von den im Tropfglas als Reserve bleibenden Reste werden einige Tropfen zu einer Prüfung auf Phosphorsäure benutzt):

1) Chlor-Bestimmung.

In bekannter Weise durch Fällen der kochenden Lösung mit angesäuertem Silber-Nitrat.

2) Schwefelsäure-Bestimmung.

Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, Kochen und Versetzen mit Chlorbaryum.

3) Bestimmung der Alkalien.

Zur Entfernung der Schwefelsäure und Magnesia oder Phosphorsäure wird Barytwasser zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, darauf zur Trockne verdampft und mit möglichst wenig Wasser ausgezogen. Nach dem Filtriren wird mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak gefällt, filtrirt, unter Zusatz von Salzsäure eingedampft und gelinde geglüht. Das Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak, Eindampfen und Entfernen des gebildeten Salmiaks durch Erhitzen wird wiederholt, bis aller Baryt entfernt ist. Die Chloralkalien werden gewogen, nachdem die Temperatur einen Augenblick am Boden des bedeckten Tiegels bis zur Glühhitze gesteigert ist, und das Chlorkalium mittelst Platinchlorid abgeschieden.

4) Bestimmung der Phosphorsäure, des Kalkes und der Magnesia.

Wenn durch den qualitativen Versuch erstere gefunden wurde, wird zuerst durch Kochen mit Salzsäure die Kohlensäure ausgetrieben und nach dem Erkalten durch Ammoniak eine kleine Menge phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen, dann die Phosphorsäure durch Fällung mit salmiakhaltigem Chlormagnesium und Ammoniak bestimmt; sonst Abscheiden des Kalks durch oxalsaures Ammoniak und Fällen der Magnesia durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak.

5) Bestimmung der Kohlensäure.

Durch Ermittlung des Gewichts-Verlustes, den die Flüssigkeit beim Erwärmen mit Säure in einem geeigneten Apparate erleidet, oder besser durch Berechnung aus der zur Neutralisation der gefundenen Basen fehlenden Säuremenge.

C. Analyse des im Wasser unlöslichen Theils.

Der unlösliche Theil so wie die durch das zweite Abdampfen ausgeschiedenen Erdsalze werden von den Filtern losgelöst, sammt den Filteraschen bei 100° getrocknet und gewogen. Die Filter werden besonders verascht und die Asche in einem kleinen Schälchen auf

dem Wasserbade nochmals mit kohlensaurem Wasser eingedampft und hierauf mit der Hauptmasse vereinigt. Nach möglichst gleichmässigem Mischen werden hiervon zwei Portionen abgewogen.

I. Portion (höchstens 2 gr.).

Die Substanz wird mit Salpetersäure übergossen, welche salpetrige Säure enthalten muss (um auch die höheren Oxydationsstufen des Mangans in Lösung zu bringen), und auf dem Wasserbade digerirt, bis alle Basen zugleich mit der Phosphorsäure unter Entweichen der Kohlensäure gelöst sind. Zur Abscheidung der Kieselerde wird dann zur Trockne verdampft und die erhaltene Kieselsäure mit Salpetersäure und heissem Wasser von den auflösbaren Substanzen getrennt.

1) Bestimmung der Phosphorsäure.

Das eingedampfte Filtrat der Kieselerde wird mit rauchender Salpetersäure versetzt, bei Ausscheidung von Salzen rauchende Salpetersäure bis zur Lösung des Ausgeschiedenen hinzugefügt, dann 2 bis 3 gr. Zinn allmälig eingetragen und nach Bildung des Zinnoxyds zur Entfernung der Salpetersäure bis zum Breiigwerden der Masse (nicht bis zur Trockne) eingedampft. Das Gemenge von phosphorsaurem und überschüssigem Zinnoxyd wird auf einem Filter ausgewaschen, mit der Spritzflasche vom Filter in eine Schale gespritzt und in reinem Kali gelöst. Man muss hierbei vorsichtig sein, da bei Ueberschuss von Kali eine unlösliche Verbindung niederfällt. Ein wenig Kali wird mehrmals durch das Filter, aus welchem der Niederschlag herausgenommen ist, filtrirt, um Alles in Lösung zu bekommen. Die alkalische Lösung wird in ein grosses gewogenes Becherglas gebracht und mit Schwefelwasserstoff gesättigt[1]). Durch Zusatz von Schwefelsäure wird alles Zinn als zweifach Schwefelzinn gefällt. Nach Absatz der Fällung wird die Flüssigkeit gewogen, und hierauf die klare, über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit durch ein gewogenes, nicht zuvor mit Wasser befeuchtetes Faltenfilter in einen tarirten Kolben filtrirt und ebenfalls gewogen. Nur dieser Theil dient zur Bestimmung der Phosphorsäure, wird deshalb stark eingedampft und mit salmiakhaltigem Chlormagnesium und Ammoniak gefällt. Hierauf wird das Schwefelzinn auf das gewogene Faltenfilter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen, oder besser noch sein Gewicht aus der anfangs angewandten Zinnmenge berechnet. Das Gewicht

[1]) Scheidet sich dabei Schwefeleisen aus, so muss dieses gesammelt und bestimmt werden.

desselben wird von dem Gesammtgewicht abgezogen, um das Gewichtsverhältniss der Gesammtflüssigkeit und des zur Bestimmung zu verwendenden aliquoten Theils zu finden.

2) Bestimmung von Eisen und Thonerde.

Das Filtrat vom Zinnniederschlage wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, um die Unreinigkeiten des Zinns zu entfernen. Die sich hierbei bildenden Schwefelmetalle werden abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Vertreibung des etwa noch vorhandenen zu grossen Säureüberschusses eingedampft und unter Kochen mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde wird bis zum vollständigen Absatz unter eine durch Ammoniak abgesperrte Glocke gestellt, damit sich keine kohlensauren Salze ausscheiden, hierauf abfiltrirt und ausgewaschen. Derselbe wird mit einer Feder vom Filter losgelöst, in ein Becherglas gebracht und sammt dem auf dem Filter zurückgebliebenen Rückstand in verdünnter, warmer Salzsäure gelöst; die Lösung wird fast vollkommen mit kohlensaurem Natron neutralisirt, in eine Platinschale gebracht und das Eisen mit überschüssigem Kali gefällt. Das Filtrat des Niederschlags wird mit Salzsäure angesäuert und die Thonerde mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium niedergeschlagen. War viel Mangan vorhanden, so muss das Eisenoxyd von diesem durch nochmalige Lösung und Fällung mit Ammoniak getrennt werden.

3) Bestimmung von Kalk und Magnesia.

Im Filtrat des durch Ammoniak erhaltenen Niederschlags wird das Mangan durch einige Tropfen Schwefelammonium aus der erhitzten Lösung gefällt, darauf das Filtrat von dem durch Kochen mit Säure niedergeschlagenen Schwefel befreit, der Kalk nach der Neutralisation mit Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak, und die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt.

II. Portion.

Bestimmung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Kieselerde.

In der zweiten Portion wird durch Behandlung mit 17-procent. Salzsäure die Kohlensäure[1]) aus dem Verluste bestimmt, darauf durch Abdampfen die Kieselerde unlöslich gemacht und das Filtrat derselben zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet. Mit Hülfe von Kali wird die amorphe Kieselerde vom Quarzsande getrennt und der letztere gewogen, so dass sich der Kieselerdegehalt aus dem Verluste ergiebt.

[1]) Es dient dazu der Apparat Fig. 5 u. 6.

Zur Berechnung der Analyse diene als Beispiel[1]):

Das Gewicht der Gesammtflüssigkeit im Tropfglase betrug 37,5508 gr.

Hiervon wurden zu folgenden Bestimmungen verwendet:

1) Zur Chlorbestimmung:

6,0285 gr. gaben 0,0378 gr. AgCl, 37,5508 gr.
also 0,2354 AgCl, entsprechend 0,0599 HCl.

2) Zur Schwefelsäurebestimmung:

6,5108 gr. gaben 0,1442 $BaOSO_3$, 37,5508 gr.
also 0,8317 $BaOSO_3$, entsprechend 0,2855 SO_3.

3) Zur Alkalienbestimmung:

6,3702 gr. gaben $\begin{cases} 0,7207 \begin{cases}\text{KCl} \\ \text{NaCl.}\end{cases} \\ 2,3256\ \text{KPtCl}_3 \end{cases}$ also

37,5508 gr. $\begin{cases} 4,2484 \begin{cases}\text{KCl} \\ \text{NaCl,}\end{cases} \\ 13,7089\ \text{KPtCl}_3 \end{cases}$ entsprechend $\begin{cases} 2,6488\ \text{KO} \\ 0,0303\ \text{NaO.} \end{cases}$

4) Zur Bestimmung der Phosphorsäure und Magnesia:

6,0068 gr. gaben $\begin{cases} 0,0081\ PO_5\,2MgO\ \text{(als Fällung d. Ammoniak)} \\ 0,0278\ PO_5\,2MgO\ \text{(als Fäll. d. Magnesialösung)} \end{cases}$

37,5508 gr. also $\begin{cases} 0,0506\ PO_5 2MgO \\ 0,1738\ \text{»} \end{cases}$ entsprechend $\begin{cases} 0,0183\ MgO \\ 0,1436\ PO_5. \end{cases}$

5) Zur Bestimmung der Kohlensäure:

6,4399 gr. gaben 0,2134 CO_2, 37,5508 gr. also
1,2443 CO_2 (durch Titration).

Der im Wasser unlösliche Theil wog 1,5467 gr.

I. Portion = 0,8307 gr.

1) Bestimmung der Phosphorsäure.

Gesammtgewicht der Lösung und des Schwefelzinns		1483,9 gr.
»	des Schwefelzinns allein	2,1 »
»	der Lösung allein	1481,8 gr.

Hiervon wurden 1080,7 gr. zur Fällung der PO_5 mit MgCl verwendet, es ergaben sich 0,1961 gr. PO_5 2MgO. Obige 1481,8 gr. Lösung würden also 0,2869 gr PO_5 2MgO geben. Diese Lösung entspricht aber nur 0,8307 gr. Unlöslichem, der ganze im Wasser unlösliche Theil müsste demnach 0,5006 gr. PO_5 2 MgO, entsprechend 0,3202 gr. PO_5 geben.

[1]) Die im ursprünglichen Text vorhandenen Druck- und Rechenfehler sind im Folgenden berichtigt.

2) Bestimmung von Eisen und Thonerde.

0,8307 gr. gaben 0,0023 gr. Fe_2O_3, 1,5467 gr. also 0,0043 Fe_2O_3,
» » » 0,0137 » Al_2O_3, » » » 0,0255 Al_2O_3.

3) Bestimmung von Kalk und Magnesia.

0,8307 gr. gaben 0,2229 gr. CaO, 1,5467 gr. also 0,4150 CaO,
» » » 0,2705 » PO_5 2MgO, 1,5467 gr. also 0,5037 $PO_5$2 MgO, entsprechend 0,1815 MgO.

Mangan war nicht bestimmbar.

II. Portion.

Bestimmung der Kohlensäure, Schwefelsäure und löslichen Kieselsäure.

0,7160 gr. gaben 0,0591 gr. CO_2, 1,5467 gr. also 0,1277 CO_2.

Schwefelsäure war im unlöslichen Theil nicht vorhanden.

0,8307 gr. gaben 0,0370 SiO_2, 1,5467 gr. also 0,0689 SiO_2.

Wären durch die Behandlung der Asche mit Kohlensäure und darauf folgendes Eindampfen alle vorhandenen Basen in neutrale Salze übergeführt, so müsste die Summe der Quotienten, welche durch Division des Gewichts der einzelnen Basen durch die Aequivalentgewichte derselben erhalten werden, sehr annähernd gleich sein der Summe der sich für die gefundenen Säuren ergebenden Quotienten oder mit andern Worten, Säuren und Basen müssten in solchem Verhältniss zu einander stehen, dass sie sich zu neutralen Salzen verbinden lassen, ohne dass ein erheblicher Rest übrig bleibt.

In dem wässerigen Auszuge fanden sich:

0,0599 gr.	HCl	= 0,001643 Aeq.	2,6488 gr.	KO	= 0,056178 Aeq.
0,2855 »	SO_3	= 0,007137 »	0,0303 »	NaO	= 0,000976 »
0,1436 »	PO_5	= 0,002023 »	0,0183 »	MgO	= 0,000915 »
1,2443 »	CO_2	= 0,056559 »			
		0,067362 Aeq.			0,058069 Aeq.

Die Berechnung liefert, wie man sieht, ein sehr schlechtes Resultat; sie zeigt, dass 0,009293 Aeq. Säuren zuviel gefunden wurden. Wäre die Kohlensäure-Bestimmung allein fehlerhaft, so würde der Fehler für die ganze Lösung 0,009293 $\times$ 22 = 0,2044 gr., für die zur Kohlensäurebestimmung verwendete Menge von 6,4399 gr., also mehr als 0,035 gr. betragen. Die Bestimmung ist in der That unbrauchbar, weil sie durch alkalimetrische Titrirung ausgeführt wurde. Eine in Folge dieser zu verschiedenen Malen beobachteten Abweichung

angestellte Versuchsreihe ergab, dass diese Methode bei Gegenwart phosphorsaurer Salze ganz unanwendbar ist und die CO_2 besser durch folgende Rechnung bestimmt wird.

Da die Phosphorsäure neben kohlensauern Alkalien lösliche Salze von der Formel $PO_5 2RO,HO$ bildet, so ist ihr Aequivalent doppelt in Rechnung zu bringen.

Wir hatten	HCl	= 0,001643 Aeq.
	SO_3	= 0,007137 »
bekommen für	PO_5	= 0,002023 »
	Summa	0,010802 Aeq.

Für die 0,058069 Aeq. Basen fehlen also noch 0,047266 Aeq. Säure, welche $0{,}047266 \times 22 = 1{,}0104$ gr. CO_2 entsprechen.

Wir gehen nun zum im Wasser unlöslichen Theil über.

Erhalten sind an Säuren und damit verbundenen Basen:

0,3202 PO_5	= 0,004510 Aeq.	0,4150 CaO	= 0,014822 Aeq.
0,1277 CO_2	= 0,005803 »	0,1815 MgO	= 0,009075 »
	0,010313 Aeq.		0,023897 Aeq.

Auch hier würde die Abweichung gross sein, wenn nicht zu berücksichtigen wäre, dass 1 Aeq. PO_5 mit je 3 Aeq. CaO in Verbindung tritt. Die dann noch bleibende Differenz erklärt sich daraus, dass $MgOCO_2$ schon auf dem Wasserbade einen grossen Theil ihrer CO_2 verliert ($MnOCO_2$ würde zum Theil zu Mn_3O_4). Für die Zusammenstellung ist demnach auch hier nur die wie oben berechnete CO_2 zu gebrauchen, nämlich:

0,014822 Aeq.	CaO	erfordern	0,013530 Aeq.	PhO_3
0,009075 »	MgO		0,010367 »	CO_2
0,023899			0,023897	

Der unlösliche Rückstand enthält daher $0{,}010367 \times 22 = 0{,}2281$ gr. CO_2. Als Gewicht aller bei dieser Analyse gefundenen Bestandtheile ergiebt sich 5,4403 gr. Die mehr oder weniger grosse Uebereinstimmung dieser Zahl mit dem zur Analyse verwandten Aschengewicht kann nicht als Massstab für die Genauigkeit der Versuche dienen, da die Aschen in dem zur Analyse erforderlichen Zustande stets Wasser sowie unbestimmbare organische Stoffe enthalten und auch wegen der vorhandenen $MgOCO_2$ durch Trocknen nicht von constantem Gewichte herzustellen sind.

Aus sämmtlichen Versuchen ergiebt sich folgende nach Säuren und Basen geordnete procentische Zusammensetzung der Asche:

CO_2	18,572	Lösl. Theil	77,143
PhO_5	2,640		
SO_3	5,248		
HCl	1,101		
KaO	48,689		
NaO	0,557		
MgO	0,336		
CO_2	4,193	Unlösl. Theil	22,857
PhO_5	5,886		
SiO_2	1,266		
CaO	7,628		
MgO	3,336		
Al_2O_3	0,469		
Fe_2O_3	0,079		
	100,000		100,000.

II.

MINERALWASSERANALYSE.

1. Arbeiten an der Mineralquelle.

§ 1. *Beschaffenheit der Quelle.* Man hat zunächst von den Verhältnissen, unter welchen die Quelle zu Tage kommt, und den dieselbe umgebenden Localitäten Einsicht zu nehmen. Dabei ist die Einrichtung und das Material der Quellenfassung in Betracht zu ziehen, die Quellentemperatur unter Angabe der Lufttemperatur und die Ausflussmenge des Wassers zu bestimmen. Zeigen sich Absätze in der Quelle selbst oder in deren Abflusscanälen, so darf man nicht versäumen, Proben davon in wohlverschliessbare Gläser aufzusammeln. Hat man sich überzeugt, ob und unter welchen Erscheinungen die Quelle von freien Gasen durchströmt wird, so kann man zu folgenden Bestimmungen schreiten:

§ 2. *Bestimmung von HS und* SO_2. Schwefelwasserstoff erkennt man am sichersten durch Schütteln des mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzten Wassers in einer nur wenig Luft enthaltenden Flasche an dem charakteristischen Geruche des Gases oder an der Entfärbung von schwach gebläutem Jodstärkepapier. Findet diese Entfärbung statt, ohne dass ein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar ist, so rührt dieselbe von schwefeliger Säure her. Beide Gase bestimmt man durch Titration mit einer Jodlösung von bekanntem Jodgehalt, nachdem man das Wasser nöthigenfalls mit destillirtem Wasser hinlänglich verdünnt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit frisch bereiteter Stärkelösung versetzt hat. Um in einem Schwefelwasserstoff enthaltenden Mineralwasser später die Schwefelsäure genau bestimmen zu können, müssen 2 Portionen des Wassers mit einem gemessenen Ueberschuss einer Chlorcadmiumlösung versetzt und behufs der später vorzunehmenden Schwefelsäurebestimmung aufbewahrt werden.

§ 3. *Bestimmung des FeO.* Ist HS oder SO_2 nicht vorhanden, so prüft man auf Eisenoxydul mit Chamäleonlösung, indem man ermittelt, wie viel Cubikcentimenter der passend verdünnten Lösung von einer gemessenen Menge Mineralwasser entfärbt werden. Das Wasser ist dabei mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuren. Gleich-

zeitig mit jeder der Titrationen misst man in einem andern Becherglase eine dem verwendeten Mineralwasser gleiche Quantität destillirtes Wasser ab, versetzt es, wenn es sich um die Bestimmung von Schwefelwasserstoff oder schwefeliger Säure handelt, genau mit den gleichen Mengen Stärkelösung und Essigsäure, oder bei der Eisenoxydulbestimmung mit einer gleichen Menge verdünnter Schwefelsäure und zieht die zu der nämlichen Farbennuance nöthigen Cubikcentimeter der Titreflüssigkeit von der zu der Mineralwasserprüfung verbrauchten Anzahl ab.

§ 4. *Bestimmung der gesammten CO_2.* Die Menge Wasser, welche man zur Bestimmung der gesammten Kohlensäure verwendet, richtet sich nach dem grösseren oder geringeren Gehalt des Wassers an diesem Gase. Man senkt die mit Mineralwasser gefüllte Maassflasche in möglichst grosse Tiefe, saugt durch einen bis über den Wasserspiegel reichenden Kautschukschlauch das Wasser aus der Flasche, um es durch anderes aus der Tiefe zu ersetzen, zieht die Flasche empor, spült sie nach dem Verschliessen mit destillirtem Wasser ab und bringt ihren sorgfältig mit destillirtem Wasser nachgespülten Inhalt in eine Flasche, in die man kurz zuvor eine hinlängliche Menge der im Anhange A. 4 angeführten Chlorcalciumflüssigkeit filtrirt hat. An der Quantität des entstehenden Niederschlages erkennt man, ob zu einer zweiten, in gleicher Weise vorzubereitenden Probe wieder 1 oder 2, oder mehr Maassflaschen Mineralwasser verwendet werden müssen. Der zum Verschliessen der Flasche verwendete, mit Blattkautschuk überzogene Kork wird nicht mit dem Wasser der Quelle, sondern mit destillirtem Wasser befeuchtet.

§ 5. *Freie Gase: CO_2, N, C_2H_4, H, HS.* Das aus dem Wasser frei aufsteigende Gas wird gesammelt, indem man ein ungefähr 90 Cubikcentimeter fassendes Medicinglas mit dem Mineralwasser auf die oben angegebene Weise anfüllt, unter dem Niveau des Wassers in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise mit einem Trichter verbindet und, wenn die Flüssigkeit im Glase durch die aufsteigenden Gasblasen völlig verdrängt ist, noch unter Wasser mit Kautschuk und Kork so verschliesst, dass keine Wasserschicht im Glase bleibt.

In dem Gase wird das Verhältniss der Kohlensäure zu den nicht durch Kali absorbirbaren Gasen eudiometrisch, wie bekannt, bestimmt. Eine andere Portion der frei aufsteigenden Gase wird über einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, um eine grössere Menge des nicht

absorbirbaren Gases für sich zu erhalten, aufgefangen. Man verbindet zu diesem Zwecke einen in die Quelle zu versenkenden Trichter mit Glas- und Kautschukröhren, die man unter einer in einer Porcellanschale befindlichen Kalilösung ausmünden lässt. Das kleine Glas, welches zur Aufnahme des nicht absorbirbaren Gasrückstandes dient, wird ebenfalls mit der Kalilösung gefüllt, die vom Gase völlig verdrängt werden muss. Zum Verschluss des Glases dient ein mit Blattkautschuk überzogener Kork, den man mit feinem Siegellack überzieht. In dem so von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure befreiten Gase bestimmt man Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Methylwasserstoff (vergl. Bunsen, gasometrische Methoden).

§ 6. *Absorbirte Gase.* Das im Quellenwasser absorbirt enthaltene Gas fängt man in der a. a. O. p. 17 angegebenen Weise auf und bestimmt im Absorptionsrohr dessen Gehalt an Kohlensäure und an Schwefelwasserstoff, wenn solcher vorhanden ist, nach den a. a. O. p. 86 u. p. 92 angegebenen Methoden. In dem aus dem Absorptionsrohr in das Eudiometer übergefüllten Gase werden Stickstoff, Grubengas und Wasserstoff, der nur in Solfatarenwassern auftritt, nach dem in den gasometrischen Methoden angegebenen Verfahren bestimmt. Sind nur Spuren von Methylwasserstoff vorhanden, so kocht man eine grössere Menge (1 bis 2 Litres) des im Auskochkolben mit einer alkalischen Bleioxydlösung versetzten Wassers aus, wobei Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zurückgehalten werden. Aus dem durch die Analyse (p. 105 a. a. O.) gefundenen Verhältniss des Stickstoffs zum Methylwasserstoff und dem durch den früheren Versuch bestimmten Stickstoffgehalt des Wassers ergiebt sich der Gehalt an Methylwasserstoff in demselben.

§ 7. *Füllen der Flaschen.* Nach diesen Arbeiten und Bestimmungen sammelt man das Wasser, indem man Weinflaschen möglichst tief unter dem Wasserspiegel füllt, wieder entleert, und möglichst tief eingesenkt wieder füllt. Dieselben werden mit gut passenden weichen Körken verschlossen, die man zuvor mit Mineralwasser befeuchtet und mit vorher erwärmtem befeuchtetem Blattkautschuk überzogen hat. Der über den Flaschenhals hervorragende Theil des Korkes wird abgeschnitten, der Hals abgetrocknet, mit dem feinsten Siegellack versiegelt und die Flaschen mit Etiquetten bezeichnet. Ausserdem wird noch eine grössere Menge Mineralwasser in einer grossen Korbflasche, die 10 bis 20 Litres fasst, gesammelt.

2. Analyse des Wassers.

§ 8. *Vorprüfung.* Ehe man zur Analyse des Wassers selbst schreitet, stellt man, nachdem das specifische Gewicht desselben ermittelt ist, eine Vorprüfung an. Es werden dazu 3 Portionen des Wassers verwendet: In der ersten fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure in erhitzter Lösung durch Chlorbaryum; in der zweiten nach Zusatz von Salzsäure und Ammoniak a) durch oxalsaures Ammoniak kochend den Kalk, b) nach dem Filtriren kalt durch phosphorsaures Natron bei grossem Ammoniaküberschuss die Magnesia; in der dritten durch Silberlösung, die man mit Salpetersäure stark angesäuert hat, das Chlor. Ist Schwefelwasserstoff vorhanden, so wird das Wasser zuvor durch Kochen mit Essigsäure davon befreit. Die Menge der so erhaltenen Niederschläge ist massgebend für die zur Bestimmung der einzelnen Stoffe zu verwendenden Mengen des Mineralwassers. Eine vierte Portion wird nach dem Eindampfen auf 160° C. erhitzt, mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug möglichst concentrirt. Wenn dieser Auszug, mit Säuren versetzt, Kohlensäure entwickelt und stark alkalisch reagirt, gehört das Wasser der Classe der alkalischen Mineralwasser an; im entgegengesetzten Falle und wenn der Auszug Kalk- oder Magnesiasalze enthält, der Classe der nicht alkalischen.

§ 9. *Trennung in löslichen und unlöslichen Theil.* Man beginnt die Analyse damit, dass man das Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockenheit abdampft. Zu diesem Zwecke säubert man eine mit Mineralwasser gefüllte Weinflasche äusserlich, trocknet sie mit einem Tuche ab, löst den Kork mit der Vorsicht, dass nichts vom Siegellack das Wasser verunreinigt, bestimmt das Bruttogewicht derselben durch Substitutionswägung mindestens bis auf 0,1 gr. genau und lässt bei kohlensäurereichem Wasser den grössten Theil des Gases an der Luft entweichen. Dann bringt man den Inhalt der Flasche nach und nach in die Platinschale, die sich auf dem Wasserbade an einem vor Staub geschützten Orte befindet. So oft eine neue Portion Wasser in die Schale gebracht wird, muss ein grosses Uhrglas, welches dieselbe völlig bedeckt, eine Zeit lang aufgelegt werden, um einen Verlust durch Verspritzen zu vermeiden. Man spült den in der Flasche fast immer zurückbleibenden Rest von Kieselsäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk etc. einige Male mit destillirtem Wasser in die Platinschale nach und verfährt dann mit den folgenden

Flaschen genau wie mit der ersten, so lange bis die trockene Masse in der Platinschale bei dem Behandeln mit Wasser gegen 3 gr. unlöslichen Rückstand hinterlässt. Den in der ersten Flasche gebliebenen Rückstand löst man in Salzsäure, giesst die Lösung in die zweite Flasche, aus dieser in die dritte, bis man die sauren Lösungen sammt dem sauern Waschwasser von allen andern Flaschen in der letzten vereinigt hat. Die Verarbeitung dieser Flüssigkeiten enthält § 18.

Der Abdampfungsrückstand in der Platinschale, der wenigstens ein paar Stunden auf dem Wasserbade völlig trocken gewesen sein und, wenn das Wasser ein alkalisches war, noch auf 160° C. erhitzt werden muss, um die zweifach kohlensauren Alkalien in einfach kohlensaure zu verwandeln, wird nun durch Ausziehen mit kaltem Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Theil getrennt, die beide für sich untersucht werden. Der lösliche Theil wird direct in eine vorher gewogene Gewichtsbürette durch ein möglichst kleines Filter filtrirt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass die schief abgeschnittene Spitze der sehr langen Trichterröhre nie in das Filtrat eintaucht, sowie dass nicht durch Spritzen, Temperaturwechsel etc. Tröpfchen sich innen an dem oberen Theile des Glases festsetzen. Der unlösliche Theil wird so vollständig wie möglich, zuletzt durch starkes Reiben mit dem Finger aus der Platinschale auf das Filter gebracht, bis auf $\frac{1}{100000}$ ausgewaschen und dann bei 100° C. getrocknet.

A. Analyse des löslichen Theiles.

Nachdem man durch vorsichtiges Schwenken eine gleichmässige Mischung in der Gewichtsbürette erzeugt und das Gesammtgewicht der Flüssigkeit bestimmt hat, wird die letztere in sechs genau gewogenen Portionen in kleine Bechergläser vertheilt.

§ 10. *Bestimmung der SO_3.* In der ersten Portion fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Siedhitze die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung. Man sucht dabei einen grösseren Ueberschuss von Chlorbaryum zu vermeiden, verdünnt auch die Flüssigkeit vor dem Fällen so weit, dass auf ein $^1/_{10}$ Liter ungefähr 0,1 gr. Niederschlag zu erwarten ist; letzteren lässt man 24 Stunden sich absetzen, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt. Dann zieht man den noch im Platintiegel befindlichen schwefelsauren Baryt mit Wasser,

dem ein Tropfen Salzsäure hinzugesetzt ist, durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade unter Umrühren dreimal aus, indem man jedesmal durch ein Filter decantirt, bestimmt das Gewicht des Niederschlages sammt veraschtem Filter abermals und wiederholt diese Operationen noch so lange, bis der schwefelsaure Baryt bei einer Wägung nur höchstens 0,0005 gr. weniger wiegt als bei der vorhergegangenen Wägung.

§ 11. *Bestimmung des CaO.* In der zweiten Portion wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak heiss gefällt, nachdem man vorher mit Salzsäure erhitzt und dann Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzugefügt hat. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und, wenn seine Menge 1 gr. nicht übersteigt, als Aetzkalk (nach 15 Minuten langem, heftigem Glühen im offenen Tiegel über der Glasbläserlampe), im anderen Falle als kohlensaurer Kalk, nachdem durch wiederholte Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak ein constantes Gewicht erhalten, gewogen.

§ 12. *Bestimmung der MgO.* Das Filtrat wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, so lange erhitzt, bis aller Salmiak verjagt ist, und der Rückstand mit Wasser und Salzsäure wieder aufgelöst. Wenn auf Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak in der Kälte ein Niederschlag sich zu zeigen beginnt, wird noch $^1/_3$ vom Volumen der ganzen Flüssigkeit Ammoniak hinzugesetzt, nach 24 Stunden filtrirt und der mit einem Gemisch von 3 Thl. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit kalt ausgewaschene Niederschlag geglüht.

§ 13. *Verunreinigung des Kalk- und Magnesianiederschlags.* Da die so erhaltenen Niederschläge des Kalks und der Magnesia nicht rein sind und oft noch Baryt und Strontian enthalten, so müssen sie, nachdem ihr Gewicht constant erhalten worden, noch weiter behandelt werden.

§ 14. *SrO, BaO u. MgO im Kalkniederschlage.* Der Kalk wird trocken aus dem Platintiegel in ein für seine Menge passendes etwa 10—15 Cubikcentimeter fassendes, vor der Lampe geblasenes Kölbchen (Fig. 3) gebracht, der im Tiegel hängen gebliebene Kalk mit Salpetersäure nachgespült und so lange Salpetersäure unter Erwärmen hinzugefügt, bis aller Kalk gelöst ist. In dem Kölbchen, um dessen Hals man einen Draht als Handhabe befestigt hat, wird die Lösung unter beständigem Umschwenken durch Erhitzen über der freien

Flamme zur Trockenheit verdampft, die letzten Reste Salpetersäure-Dampf durch Ausblasen mittels eines Glasröhrchens entfernt und darauf der trockene salpetersaure Kalk in möglichst wenig absolutem Alkohol durch Erwärmen und Schütteln zu einer syrupdicken Flüssigkeit gelöst. Nach 24stündigem ruhigen Stehen hat sich der etwa vorhandene salpetersaure Strontian und Baryt ausgeschieden und kann durch ein mit Alkohol benetztes Filterchen vom salpetersauren Kalk und von den etwa vorhandenen Spuren salpetersaurer Magnesia durch Auswaschen mit absolutem Alkohol getrennt werden. Ist dieses geschehen, so löst man die auf dem trockenen Filterchen befindlichen salpetersauren Salze durch Uebergiessen mit heissem Wasser, fängt das Filtrat in einem gewogenen Platintiegel auf, verdampft im Wasserbade zur Trockenheit und bestimmt das Gewicht der Salze nach dem Trocknen bei 130—140° C. Man verwandelt den Inhalt des Tiegels durch sehr starkes Glühen über dem Gebläse in Aetzstrontian und Aetzbaryt. Ist hinreichend Baryt vorhanden, so trennt man diesen vom Strontian, indem man die ätzenden Verbindungen durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorverbindungen überführt, die man dann durch absoluten Alkohol in ähnlicher Weise, wie vorher die salpetersauren Salze, scheidet. Chlorstrontium ist löslich, Chlorbaryum unlöslich in absolutem Alkohol. Ist der vorhandene Baryt nicht quantitativ bestimmbar, so muss doch stets der Strontian vor dem Spectralapparat auf Baryt geprüft werden, indem man ihn in Salzsäure löst, die Flüssigkeit mit einem Streifchen ausgewaschenen Filtrirpapiers auswischt, letzteres mit einem pferdehaardicken Platindraht umwickelt, in derselben Weise behandelt, wie man Filter verbrennt, und die mit Salzsäure vermittelst eines capillaren Glasfadens befeuchtete Asche vor den Spectralapparat bringt. Zuerst verflüchtigen sich Spuren von Chlornatrium, dann treten, wenn die Masse wieder mit Salzsäure befeuchtet ist, die Strontiumlinien deutlich hervor; Spuren von Baryt zeigen sich oft erst auf Augenblicke, wenn fast alles Chlorstrontium durch abwechselndes Glühen und Befeuchten mit Salzsäure verjagt ist.

Auf dem Filterchen, von dem man durch heisses Wasser den salpetersauren Strontian und Baryt gelöst hatte, kann etwas Magnesia zurückbleiben, wenn man den salpetersauren Kalk vor dem Behandeln mit Alkohol zu stark erhitzt hatte; sie wird, in einigen Tropfen Salzsäure und Wasser gelöst, mit der Lösung des Kalkes vereinigt, die man zuerst mit Wasser, darauf mehrere Male mit rauchender Salz-

säure zur Trockene verdampft und schliesslich wieder in Wasser löst. Man fällt nun abermals den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und Ammoniak, filtrirt nach 24 Stunden, bringt das Filtrat wieder zur Trockene, verjagt Salmiak[1]), löst wieder in Wasser und etwas Salzsäure, versetzt mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak und wägt den erhaltenen Niederschlag als pyrophosphorsaure Magnesia.

§ 15. *CaO im Magnesianiederschlag.* Die erhaltene gesammte phosphorsaure Magnesia wird in concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und wieder in Essigsäure gelöst. Durch Zusatz von etwas oxalsaurem Ammoniak wird aus der 24 Stunden sich selbst überlassenen Flüssigkeit fast immer noch etwas Kalk als oxalsaurer Kalk niedergeschlagen, den man nach dem Glühen als Aetzkalk bestimmt.

Nennt man

C das Gewicht der ursprünglich erhaltenen unreinen Kalkerde,
s das gemeinschaftliche Gewicht des daraus erhaltenen salpetersauren Baryts und Strontians,
c das erhaltene Gewicht des Chlorstrontiums,
m das Gewicht der aus C erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia,
M das Gewicht des ursprünglichen unreinen Magnesianiederschlags,
k das Gewicht der aus M noch abgeschiedenen Kalkerde,
C_1 das gesuchte Gewicht der von ihren Verunreinigungen befreiten Kalkerde,
M_1 das gesuchte Gewicht der von ihren Verunreinigungen befreiten pyrophosphorsauren Magnesia,
b das gesuchte Gewicht des vorhandenen salpetersauren Baryts,

so ist

$$C_1 = C - \frac{Ba + O}{Ba + N + 6\,O}\,b - \frac{Sr + O}{Sr + Cl}\,c - \frac{2\,(Mg + O)}{2\,Mg + Ph + 7\,O}\,m + k$$

$$M_1 = M - \frac{3\,Ca + Ph + 8\,O}{3\,Ca + 3\,O}\,k + m$$

$$b = s - \frac{Sr + N + 6\,O}{Sr + Cl}\,c$$

[1]) Alle Salpetersäure muss zuvor durch Behandlung mit Salzsäure entfernt werden, da ein Gemisch von salpetersaurem und oxalsaurem Ammoniak schwach explodirt und dadurch ein Verlust herbeigeführt werden kann.

oder

$$C_1 = C - 0{,}58647\ b - 0{,}65398\ c - 0{,}36036\ m + k$$
$$M_1 = M - 1{,}8452\ k + m$$
$$b = s - 1{,}3344\ c.$$

§ 16. *Bestimmung des Cl.* In der dritten Portion bestimmt man das Chlor. Sie wird bis zum Kochen erhitzt und mit einer Lösung von Silbernitrat, die mit dem gleichen Volum Salpetersäure versetzt ist, ausgefällt, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses des Fällungsmittels. Hat sich alles Chlorsilber nach anhaltendem Umrühren und nach längerem Erwärmen klar abgesetzt, so wäscht man es durch Decantation bis auf $\frac{1}{100000}$ aus, spült es aus dem Becherglase in einen gewogenen Porzellantiegel, spritzt so viel als möglich noch von dem Chlorsilber hinzu, das dem Filter anhängt, durch welches die Decantationsflüssigkeiten filtrirt wurden, trocknet das Chlorsilber nach dem Befeuchten mit Königswasser auf dem Wasserbade und wägt es, nachdem man es geschmolzen hat. Dass das Chlorsilber bei allen diesen Operationen vor dem Tageslichte geschützt werden muss, versteht sich von selbst. Das kleine Filterchen mit noch anhängendem Chlorsilber trocknet man, verbrennt es am Platindraht, reducirt in der Flamme alles Chlorsilber zu Metall und wägt dieses sammt der Filterasche mit dem vorher gewogenen Platindraht. Das erhaltene Chlorsilber ist oft noch mit Jodsilber und Bromsilber verunreinigt. Der Betrag dieser Verunreinigung wird aus den nach §§ 35—36 erhaltenen Mengen Brom und Jod berechnet und in Abzug gebracht.

§ 17. *Bestimmung von KaO und NaO.* In der vierten Portion wird Kali und Natron bestimmt. Man fällt die Lösung kochend mit einem Ueberschuss von Barytwasser, verdampft in einer Platinschale bis zur Trockenheit, löst wieder in möglichst wenig Wasser und filtrirt; aus dem Filtrate entfernt man durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak den Baryt, verdampft nach dem Filtriren in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockenheit, vertreibt durch möglichst geringes Erhitzen über der freien Flamme den Salmiak und wiederholt mit der Lösung der rückständigen Salze in Wasser das Fällen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, das Filtriren, Abdampfen, Salmiakverjagen etc. so lange, als durch die genannten Reagentien in der immer concentrirter gehaltenen Lösung noch Etwas gefällt wird. Darauf digerirt man die von Ammoniaksalzen völlig

freie concentrirte Lösung der Chloralkalien, um den grössten Theil der noch vorhandenen Magnesia zu fällen, in einer Platinschale 1 bis 2 Stunden lang mit wenig Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade, verdampft zur Trockenheit und erhitzt schwach, um das gebildete Quecksilberchlorid zu entfernen. Das Filtrat von der mit wenig Wasser behandelten Masse ist abermals zur Trockenheit zu verdampfen, in einem gewogenen Platintiegel bei aufgelegtem Deckel, bis der Boden des Tiegels einen Augenblick rothglühend geworden ist, zu erhitzen und zu wägen. Man befeuchtet darauf die Chloralkalien, die, wenn das Erhitzen richtig ausgeführt wurde, eine compacte, geschmolzene, am Boden des Tiegels liegende Masse bilden, mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, wiederholt bei aufgelegtem Deckel[1]) das Erhitzen des Tiegelbodens bis nahe zum Glühen und wägt wieder. Die Salzmasse wird dann in Wasser gelöst, die Lösung, nachdem ihr Gewicht bestimmt ist, mittelst der Gewichtsbürette in drei gewogene Portionen getheilt. In der ersten Portion bestimmt man auf die § 16 angegebene Weise das Chlor, um durch indirecte Analyse eine Controle für die Trennung des Kalis vom Natron zu haben; in der zweiten bestimmt man die Menge des vorhandenen Kalis, indem man sie in einer kleinen Porzellanschale mit so viel reinem Platinchlorid zur Trockene verdampft, dass sowohl Chlornatrium als Chlorkalium in die betreffenden Platindoppelsalze übergeführt sind, was man an der Farbe erkennt; die trockene Masse wird mit so viel Tropfen Wasser versetzt, dass alles Natriumplatinchlorid eben gelöst ist, worauf der Niederschlag von Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen, sehr kleinen (bei 110^{0} getrockneten) Filter gesammelt wird; das Auswaschen des Platindoppelsalzes geschieht zuerst mit verdünntem, dann mit concentrirtem Alkohol und endlich mit einer Mischung aus 4 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. Aether.

Das Filtrat verdampft man nach Zusatz von Wasser, bis aller Aether, sowie der grösste Theil des Alkohols verflüchtigt ist, bringt es in einen Kolben, der nur zum Drittel bis höchstens zur Hälfte davon angefüllt sein darf und treibt, nachdem der Kolben, wie aus Fig. 4 ersichtlich, mit einem Kork und zwei in einen rechten Winkel gebogenen Glasröhren versehen ist, die Luft durch Kochen des Inhalts

[1]) Der Deckel des Tiegels darf nicht zu früh gelüftet werden, damit keine Chloriddämpfe entweichen.

aus. Darauf verbindet man das kürzere Glasrohr bei a mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffentwicklungsapparat, verdrängt den Wasserdampf durch einen raschen Strom Wasserstoff, verschliesst dann das mit dem Wasserstoffapparate in Communication bleibende Kölbchen bei b mit einem Kautschukrohr und Glasstäbchen und überlässt es im erwärmten Wasserbade so lange sich selbst, bis alles Platin in Blättchen und Dendriten metallisch abgeschieden ist. Wenn die Flüssigkeit im Kolben völlig farblos geworden, verdrängt man den noch darin enthaltenen Wasserstoff, um Explosionen zu verhüten, durch Kohlensäure, filtrirt vom ausgeschiedenen Platin ab, fügt Ammoniak hinzu und fällt durch Zusatz von phosphorsaurem Natron die Magnesia, welche als Chlormagnesium den Chloralkalien noch beigemengt war.

Enthält das Mineralwasser Lithium, so findet sich auch dieses noch bei den Chloralkalien. Es sei

s das gefundene Gesammtgewicht des Chlornatriums, Chlorkaliums, Chlormagnesiums und Chlorlithiums,

L das Gewicht des in s enthaltenen aus der weiter unten § 28 angeführten Lithiumbestimmung berechneten Chlorlithiums,

m das Gewicht der aus s erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia,

k das Gewicht des aus s erhaltenen Chlorplatinkaliums,

n das gesuchte Gewicht des Clornatriums,

so ist

$$n = s - L - \frac{2\,(Mg + Cl)}{2\,Mg + Ph + 7\,O}\,m - \frac{Ka + Cl}{Pt + Ka + 3\,Cl}\,k$$

oder

$$n = s - L - 0{,}85513\,m - 0{,}30568\,k.$$

§ 18. *Bestimmung der CO_2.* In der fünften Portion bestimmt man die Kohlensäure, wenn das Wasser ein alkalisches ist, durch Titriren mit Zehntelnormalschwefelsäure und Lackmuslösung oder besser noch nach der Methode, welche weiter unten bei der Bestimmung der Kohlensäure im unlöslichen Theil des Mineralwassers angegeben ist; die sechste Portion dient zur Reserve für unvorhergesehene Fälle.

B. Analyse des unlöslichen Theiles.

§ 19. *Rückstand aus Platinschale und Flaschen.* Im unlöslichen Theile der Abdampfung wird Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul bestimmt.

Die kleine der Platinschale fest anhaftende Menge des Abdampfungsrückstandes, die nicht mit dem unlöslichen Theile auf dem Filter vereinigt werden kann, wird in der Salzsäure aus den Flaschen (§ 9) gelöst, mit den Waschflüssigkeiten aus allen Flaschen vereinigt, in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockenheit abgedampft, und die dadurch unlöslich gewordene Kieselsäure durch Behandeln des trocknen Rückstandes mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, Filtriren, Auswaschen, Glühen und Wägen bestimmt. Die nun erst frei werdenden Weinflaschen, die durch die Salzsäure und das zum Nachspülen benutzte destillirte Wasser vollkommen gereinigt sind, trocknet man durch einen trockenen Luftstrom mittels der Wasserluftpumpe und bestimmt durch Substitutionswägung ihr Gewicht. Zieht man das jetzt gefundene Gewicht der Flaschen von dem früher gefundenen Brutto-Gewichte derselben ab, so erhält man das Gewicht des zur Analyse verwendeten Mineralwassers.

Im Filtrate der aus den Anhängseln der Platinschale und der Mineralwasserflaschen stammenden Kieselsäure wird, damit nicht viel Magnesia in Lösung bleibe, mit einem möglichst geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron alles Fällbare in der Siedhitze niedergeschlagen und die erhaltene Fällung, nachdem sie gut ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet ist, mit der Hauptmasse des unlöslichen Theiles vereinigt. Im Filtrate dieser Fällung durch kohlensaures Natron hat man zunächst, unter Beobachtung der § 10 mitgetheilten Vorsichtsmassregeln, die etwa vorhandene Schwefelsäure zu bestimmen, deren Quantität man zur Hauptmenge der später zu bestimmenden Schwefelsäure (§ 22) addirt, während man ihr Aequivalent Kohlensäure von der gefundenen Hauptmenge Kohlensäure (§ 20) abzuziehen hat. Aus dem Filtrate von der Schwefelsäurebestimmung entfernt man den Barytüberschuss durch Schwefelsäure, fällt und bestimmt darauf die Magnesia in der schon beschriebenen Weise und addirt die gefundene Quantität derselben zur Hauptmagnesiabestimmung (§ 27), ebenso die ihr äquivalente Menge Kohlensäure zur Hauptkohlensäurebestimmung (§ 20).

§ 20. *Bestimmung der CO_2.* Der gesammte unlösliche Theil wird, nachdem er bei 100° C. getrocknet ist, unter Vermeidung jeden Verlustes in die untere Kugel des Theils A des Kohlensäureapparates Fig. 5 gebracht. Die beiden Filter, auf denen sich der unlösliche Theil befand, werden verbrannt, die Asche mit Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, mehrere Male in einer kleinen

Platinschale zur Trockne verdampft und dann gleichfalls mit dem Inhalte des Kohlensäureapparats vereinigt. Die einzelnen Theile des Apparates werden darauf, nachdem die Kugel des Theiles B mit einer zur Lösung der kohlensauren Salze hinreichenden Menge Salzsäure von 17 % Säuregehalt versehen ist, in der aus Fig. 6 ersichtlichen Weise zusammengesetzt. Die Stückchen nicht vulkanisirten Kautschukrohres a und b, mit welchen die Stöpsel α und β überzogen werden, dürfen nicht über den Rand der Stöpselhälse hinausreichen; sie werden zum gasdichten Schlusse fest eingedrückt, nachdem man sie innen und aussen mit einer Spur fetten Oels bestrichen hat; die Oeffnungen d und c sind durch die Kautschukröhrchen mit Glasstäbchen verschlossen, die aber während der Wägungen des Apparates entfernt werden. In die obere Kugel e bringt man etwas Baumwolle, ebenso an die mit f und g bezeichneten Stellen des Chlorcalciumrohres C, das mit gleichmässigen, etwa eine halbe Linse grossen Stückchen Chlorcalcium gefüllt ist. Der so vorgerichtete Apparat wird nach sorgfältigem Reinigen und Abtrocknen an einem daran befestigten Platindraht hängend, gewogen. Darauf lässt man durch Neigen des Apparats einige Tropfen Salzsäure aus der Kugel B auf die in A befindliche Substanz fliessen, indem man den weiteren Zufluss der Säure durch Schliessen und Oeffnen der Mündung d regulirt. Der entbundenen Kohlensäure steht der Austritt nur durch das Chlorcalciumrohr C frei. Der untere Theil von A, der die Flüssigkeit und etwa nicht gelöste Kieselsäure, Gyps etc. enthält, wird darauf in der offenen Flamme erhitzt, bis sich im oberen Theile Wasserdämpfe condensiren und diesen so stark erwärmen, dass die Hand ihn eben noch zu halten im Stande ist. Der Apparat muss dann vollständig erkalten, während welcher ungefähr 3 bis 4 Stunden betragenden Zeit der Verschluss von c durch ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr ersetzt wird, d aber verschlossen bleibt, damit nur trockne Luft in den Apparat eintreten kann. Ehe man wieder wägt, muss vermittelst der Wasserluftpumpe eine Stunde lang ein sehr langsamer, trockner Luftstrom durch den Apparat gesaugt werden; man verbindet mit d ein Chlorcalciumrohr, damit getrocknete Luft dort eintrete und bei c ebenfalls trocken den Apparat wieder verlasse. Um das Eintreten von Luftfeuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr C zu vermeiden, hat man auch vor diesem noch ein Chlorcalciumrohr anzubringen. Nach dem Durchleiten von Luft ist der Apparat zum ersten Male wieder

zu wägen, dann sind alle Operationen, vom Erhitzen der Flüssigkeit an, zu wiederholen, bis das Gewicht nach dem Durchleiten von Luft constant geblieben ist. Nach dem zweiten Erhitzen findet man beim Wiederwägen gewöhnlich noch eine Abnahme von 0,001 bis 0,0005 gr. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure.

§ 21. *Bestimmung der* SiO_2. Die Flüssigkeit, die nach der Bestimmung der Kohlensäure im Apparate bleibt, wird in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockenheit verdampft, die völlig trockene Masse mit Salzsäure befeuchtet und die Kieselsäure, die beim Behandeln der Masse mit Wasser und Salzsäure zurückbleibt, abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Enthält sie viel organische Substanzen, was sich durch eine Färbung zu erkennen giebt, so sucht man dieselben durch Ausziehen mit Aether oder Alkohol vor dem Glühen zu trennen. Der Rückstand, welcher nach dem Verdunsten des Alkohols oder Aethers zurückbleibt, wird gewogen und bei der Analyse als «unbestimmbare organische Substanz» mit aufgeführt. Da die Kieselsäure mit Gyps und Spuren von schwefelsaurem Baryt oder Strontian verunreinigt sein kann, so muss dieselbe vor dem Filtriren so lange mit verdünnter Salzsäure behandelt werden, bis darin durch Flammenreaction im Holzstäbchen keine Schwefelsäure mehr erkennbar ist. Sie muss sich nach dem Glühen vollständig in mässig concentrirter Kalilauge bei gelindem Erwärmen lösen. Bleibt ein Rückstand von ursprünglich im Mineralwasser aufgeschlämmten Verunreinigungen, so ist derselbe nach dem Verdünnen der Lösung abzufiltriren und von dem Gewicht der Kieselsäure in Abrechnung zu bringen.

Das Filtrat der Kieselsäure wird in einer Gewichtsbürette dem Gewichte nach genau bestimmt und in drei Portionen getheilt.

§ 22. *Bestimmung der* SO_3. In der ersten Portion bestimmt man auf dieselbe Weise, wie in § 10 angegeben wurde, die Schwefelsäure.

§ 23. *Bestimmung der* PhO_5. Die zweite Portion wird nach dem Oxydiren mit Chlorwasser kochend mit kohlensäurefreiem Ammoniak unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses gefällt. Der Niederschlag wird, um etwa mitgefälltes Mangan wieder in Lösung zu bringen, nach dem Abfiltriren in Salzsäure gelöst und abermals mit Ammoniak heiss gefällt und darauf so rasch wie möglich filtrirt. Das Filtrat vereinigt man mit der vom ersten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, der Niederschlag aber wird nach dem Auswaschen, Glühen

und Wägen mit dem sechsfachen Gewichte eines Gemenges aus sechs Theilen kohlensaurem Natron und anderthalb Theilen reiner Kieselsäure im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist, und aus dem Filtrat durch Eindampfen mit Salzsäure, wie bekannt, die etwa noch vorhandene kleine Spur Kieselsäure abgeschieden. Jetzt erst wird die im Filtrate befindliche Phosphorsäure durch eine Mischung von Chlormagnesium, Salmiak und Ammoniak gefällt. Die Mischung wird bereitet durch Lösen von Chlormagnesium in ungefähr der sechsfachen Menge Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Filtriren. Der entstandene Niederschlag wird geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

§ 24. *Bestimmung des* Fe_2O_3. Der Rückstand von der wässrigen Lösung der Schmelze, welcher neben Kieselsäure Eisenoxyd und Thonerde enthält, wird in rauchender Salzsäure gelöst, zur Entfernung der Kieselsäure bis zur Trockenheit verdampft, mit Wasser und wenig Salzsäure erwärmt, filtrirt und das Filtrat, welches ausser Eisenoxyd und Thonerde auch noch Spuren von Kalk und Magnesia enthalten kann, kochend mit einer eben genügenden Menge Ammoniak gefällt. Das Filtrat wird mit der Hauptlösung, in der noch Mangan, Kalk und Magnesia zu bestimmen sind, vereinigt, der abfiltrirte Niederschlag aber in einer Platinschale wieder in Salzsäure gelöst und mit einem Ueberschuss von Aetzkalilösung behandelt. Die Thonerde bleibt nach einiger Digestion auf dem Wasserbade in dem Ueberschuss des Kalis gelöst und kann durch ein Filter von dem Eisenoxyd getrennt werden. Letzteres muss jedoch, da es hartnäckig Kali zurückhält, nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt werden, ehe es geglüht und gewogen wird.

§ 25. *Bestimmung der* Al_2O_3. Die alkalische Thonerdelösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium versetzt und die dadurch gefällte Thonerde ausgewaschen, geglüht und gewogen.

§ 26. *Bestimmung des MnO.* Die Hauptlösung, aus welcher durch Ammoniak das Eisenoxyd, die Thonerde und die Phosphorsäure entfernt wurden und mit der man die verschiedenen, Kalk, Magnesia und Mangan enthaltenden Filtrate vereinigt hat, wird mit Salzsäure angesäuert in einer Platinschale auf ein geringes Volum verdampft, dann die häufig vorhandene Spur Mangan durch Ammoniak und

Schwefelammonium gefällt und rasch abfiltrirt. Der Niederschlag von Schwefelmangan wird in Salzsäure gelöst, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch eine eben hinreichende Menge kohlensaures Natron unter starkem Kochen wieder gefällt und als Mn_3O_4 gewogen.

§ 27. *Bestimmung von CaO, BaO, SrO und MgO.* Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat vom Schwefelmangan concentrirt man wieder auf dem Wasserbade, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und verfährt zur Bestimmung von Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia genau wie in §§ 11, 12, 13, 14 und 15 angegeben.

C. Gesammt-Bestimmungen.

§ 28. *Hauptbestandtheile.* Es werden abermals einige Flaschen Mineralwasser wie oben in der Platinschale[1]) eingedampft; der Abdampfungsrückstand wird jetzt nicht, wie früher, in einen in Wasser löslichen und einen darin unlöslichen Theil zerlegt, sondern direct in Salzsäure, wozu die Salzsäurelösung aus den Flaschen verwendet wird, gelöst.

§ 29. *Bestimmung von SiO_2, CaO, BaO, SrO, MgO, FeO, MnO, SO_3.* Es wird nun zuerst, wie früher angegeben, die Kieselsäure und etwa vorhandene organische Substanz bestimmt; das Filtrat, nachdem man es gewogen, mittelst einer Gewichtsbürette in drei Theile getheilt; im ersten die Schwefelsäure, im zweiten alle andern vorhandenen Stoffe mit Ausnahme von Alkalien und des Chlors, wozu besondere Portionen des Wassers dienen, der Reihe nach bestimmt, während der dritte Theil als Reserve zurückgestellt wird.

§ 30. *Bestimmung von Cl, KaCl, NaCl.* Zur Chlorbestimmung wird so viel neues Wasser genommen, dass ungefähr 0,5 bis 1 gr. Chlorsilber erhalten wird; zur Gesammt-Alkalienbestimmung so viel, dass gegen 0,4 bis 1 gr. Chloralkalien vorhanden sind. Beide Bestimmungen sind in der §§ 16 und 17 angegebenen Weise vorzunehmen.

§ 31. *Freie und gebundene CO_2.* Zur Gesammt-Kohlensäurebestimmung wird der Inhalt einer von den schon an der Quelle hierzu vorbereiteten Flaschen (§ 4), nach wenigstens zwei Monate langem Stehen, mit Hülfe der Wasserluftpumpe so rasch als möglich

---

[1]) Wenn das Wasser, wie gewöhnlich, salpetersaure Salze enthält, muss man sich, um nicht Platin aufgelöst zu erhalten, einer Porzellanschale bedienen.

filtrirt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Der Trichter ist während der Filtration durch eine mit Ammoniakflüssigkeit befeuchtete Pappescheibe bedeckt zu halten. Der fest an den Wänden der Flasche haftende Theil des Niederschlages wird, nach dem sorgfältigen Abwaschen mit destillirtem Wasser, in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt und wie oben § 19 bei der Kohlensäure-Bestimmung im unlöslichen Theile näher beschrieben behandelt. Die bei 100° C. getrockneten Niederschläge werden ohne Verlust in den Kohlensäure-Apparat Fig. 6 gebracht, die Filteraschen (nach dem Abdampfen derselben mit kohlensäurehaltigem Wasser) hinzugefügt und die Kohlensäure unter Beobachtung der § 19 erwähnten Vorsichtsmassregeln genau bestimmt.

Da das zu dieser Kohlensäurebestimmung verwandte Mineralwasser nicht gewogen, sondern gemessen wird, so muss das Gewicht desselben berechnet werden, wobei man, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, annehmen darf, dass das *Verhältniss* der specifischen Gewichte von reinem Wasser und Mineralwasser bei den in Betracht kommenden gleichen Temperaturen dasselbe bleibt.

Die Maassflasche fasse bei t Grad G Gramm Wasser von t Grad. Es sei ferner die Temperatur des Mineralwassers und der Maassflasche beim Einfüllen des ersteren t_1, das specifische Gewicht des reinen Wassers bei t Grad s, bei t_1 Grad s_1, das specifische Gewicht des Mineralwassers s_2, der Ausdehnungscoefficient des Glases α, und endlich G_1 das gesuchte Gewicht des Mineralwassers, so ist

$$\frac{s_2 s_1 (1 + \alpha t_1)}{s (1 + \alpha t)} G = G_1;$$

setzt man z. B. $G = 411{,}06$, $t = 15^0$ C., $t_1 = 60^0$ C., $\alpha = 0{,}000025$, $s = 0{,}99930$, $s_1 = 0{,}98367$, $s_2 = 1{,}00295$,

so ist $$G_1 = 406{,}25.$$

§ 32. *Selten vorkommende Stoffe.* Man verdampft je nach dem Salzgehalt des zu untersuchenden Wassers 10—50 Liter desselben unter successivem Zusatz von so viel kohlensaurem Natron, dass die Flüssigkeit immer schwach alkalisch bleibt, zur Trockenheit. Bei sehr salzreichem Wasser kann man, um die Anwendung allzugrosser Gefässe zu vermeiden, das sich ausscheidende Chlornatrium von Zeit zu Zeit von der Flüssigkeit trennen; es ist hierbei jedoch nöthig, dass die Flüssigkeit nach jedem Zusatz einer neuen Wasserportion wenigstens

eine halbe Stunde bei 100° C. erhitzt war, ferner dass man nur das in der Wärme sich abscheidende Kochsalz trennt, da beim Abkühlen auch andere Salze mit auskrystallisiren. Das ausgeschiedene Salz wird von der Mutterlauge durch Waschen mit etwas kaltem Wasser auf einem Trichter befreit und das Waschwasser in die Schale zurückgegeben. Das auskrystallisirte Salz löst man in Wasser, um den von demselben umschlossenen Rückstand mit dem Gesammtrückstand zu vereinigen. Diesen Gesammtrückstand digerirt man mit heissem Wasser und filtrirt die Lösung ab. Auf dem Filter bleiben dann ein grosser Theil der Kieselsäure, die kohlensauren Salze von Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia mit den schwefelsauren Salzen der ersten drei Basen gemengt, Fluorcalcium, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde und phosphorsaurer Kalk.

§ 33. *Bestimmung des Fl.* Behandelt man dieses Gemenge nach dem Abspritzen vom Filter mit kalter verdünnter Salzsäure, so bleibt Kieselsäure, schwefelsaurer Kalk, -Baryt, und -Strontian sowie Fluorcalcium ungelöst. Dieser Rückstand wird, nach dem völligen Auswaschen mit kohlensaurem Natron, aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgezogen. Es bleiben kohlensaurer Kalk, -Baryt und -Strontian ungelöst. Der wässrige Auszug wird durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammoniak von Kieselsäure befreit, darauf beinahe vollständig mit Salzsäure neutralisirt und die klare, noch etwas alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Chlorcalcium versetzt zur Trockenheit eingedampft und etwas erhitzt. Der bei dem Ausziehen mit Wasser hinterbleibende Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, schwach geglüht, dann im Platintiegel mit Essigsäure, zuletzt mit Wasser so lange ausgezogen, bis constantes Gewicht gefunden wird. Der jetzt gebliebene Rückstand muss in bekannter Weise auf Fluor geprüft werden.

Die von dem Gesammtrückstand § 32 abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung von Borsäure, Jod und Brom in drei gewogene Portionen getheilt.

§ 34. *Bestimmung der* BoO_3. Zur Bestimmung der Borsäure wird die erste dieser Portionen mit Salzsäure angesäuert, mit ungefähr 1 gr. Chlormagnesium und etwas Salmiak versetzt, mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, dann in einer Platinschale unter häufigem Zusatz von Ammoniak, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, zur Trockene verdampft und der Rückstand geglüht. Die ge-

glühte Masse wird dann mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat abermals mit Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak versetzt und mit der Vorsicht, dass stets freies Ammoniak vorhanden ist, zur Trockene gebracht, geglüht und der Rückstand abermals mit Wasser ausgezogen. Die beiden so erhaltenen, sehr gut ausgewaschenen Rückstände werden in einem gewogenen Platintiegel mehrere Male mit Wasser befeuchtet, zur Trockene verdampft, geglüht und schliesslich gewogen. In einem unwägbaren Pröbchen erkennt man dann, nach dessen Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure, durch Flammenreaktion sowohl als durch Beobachtung des Spectrums die Anwesenheit der Borsäure. Ihre Quantität bestimmt man, indem man den wiedergewogenen Rückstand in zwei Theile theilt, in dem einen grösseren Theile nach dem Lösen in *kalter* Salpetersäure das Chlor durch salpetersaures Silber, im andern Theile nach dem Lösen in Salzsäure durch phosphorsaures Natron und Ammoniak die Magnesia fällt.

Es sei

A das Gewicht des aus Magnesia, Chlormagnesium und Borsäure bestehenden Gemenges,

B das Gewicht des daraus enthaltenen Chlorsilbers,

C das Gewicht der daraus erhaltenen phosphorsauren Magnesia,

b das gesuchte Gewicht der Borsäure,

so ist

$$b = A - \frac{Cl - O}{Ag + Cl} B - \frac{2\,(Mg + O)}{2\,Mg + 7\,O + Ph} C$$

oder

$$b = A - 0{,}19142\;B - 0{,}36037\;C.$$

§ 35. *Bestimmung des J.* Die zweite der abgewogenen Portionen wird zur Jodbestimmung in einem Stöpselcylinder mit Salzsäure schwach angesäuert, dann soviel Chloroform oder Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, dass nach dem Schütteln einige Cubikcentimeter ungelöst bleiben und nun aus einer, während des Versuches vom Tageslicht nicht getroffenen Bürette titrirtes Chlorwasser nach und nach hinzugesetzt. Nach jedem neuen Zusatz wird die Mischung stark geschüttelt, bis die bei Gegenwart von Jod zuerst eingetretene violette Färbung des Chloroforms gerade eben völlig wieder verschwunden und bei gleichzeitigem Vorhandensein von Brom durch eine schwachgelbliche

Färbung ersetzt ist. Die Concentration des zu verwendenden Chlorwassers muss sich nach dem grösseren oder geringeren Jodgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit richten. Bei Bestimmung von äusserst geringen Mengen muss man ein bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Chlorwasser bis auf das 20fache seines Volumens verdünnen, bei jodreicheren Mutterlaugen genügt die Verdünnung des gesättigten Chlorwassers auf das doppelte Volumen. Von dem verdünnteren Chlorwasser verwendet man zur Titrestellung 100 bis 150 Cubikcentimeter, von dem concentrirteren nur 30 bis 40; man bewerkstelligt dieselbe nach der bekannten Methode mittels einer sehr verdünnten schwefligen Säure und einer Jodlösung von bekanntem Jodgehalt.

Nennt man

α das Gewicht des reinen Jods in einem Cubikcentimeter der titrirten Jodlösung,

n die Anzahl der angewandten Cylinder schwefliger Säure,

t die Anzahl Cubikcentimeter der titrirten Jodlösung, die zur Zersetzung eines Cylinders der schwefligen Säure erforderlich ist,

t_1 die Anzahl Cubikcentimeter der titrirten Jodlösung, die gebraucht wurde, um den Ueberschuss der nach ganzen Cylindern zugesetzten schwefligen Säure zurüzutitriren,

T die Anzahl Cubikcentimeter Chlorwasser, die zur Titrestellung des Chlorwassers verwandt ward,

T_1 die Anzahl Cubikcentimeter des titrirten Chlorwassers, die zur Entfärbung des Chloroforms erforderlich ist,

i die Menge des zu bestimmenden Jods,

so ist

$$i = \frac{T_1}{6T} \alpha (nt - t_1).$$

§ 36. *Bestimmung des Br.* Zur Brombestimmung verwendet man die noch übrige dritte Portion. Es ist für diese Bestimmung erforderlich, dass die Flüssigkeit völlig farblos ist; zeigt sie eine gelbliche Färbung, so wird sie mit etwas Aetznatron versetzt, verdampft, eingetrocknet und zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht. Man kann auch die Flüssigkeit, in der das Jod bestimmt wurde, mit kohlensaurem Natron übersättigen, schütteln, zur Trockenheit

verdampfen und glühen. Die filtrirte wässrige Lösung oder die ursprünglich ungefärbte Flüssigkeit wird dann in einer möglichst weissen Porzellanschale so weit eingedampft, dass sich beinahe Salze ausscheiden, kochend mit Salzsäure fast neutralisirt, nach längerem Kochen etwas sauer gemacht und zu der kochenden Flüssigkeit tropfenweise titrirtes Chlorwasser aus einer während des Versuchs vor dem Tageslichte geschützten Bürette unter der Vorsicht hinzugefügt, dass die Austropfung des Chlorwassers dicht über dem Niveau der Flüssigkeit geschieht. Durch lebhaftes Kochen bewirkt man immer wieder Entfärbung der durch das ausgeschiedene Brom und Jod gelb gefärbten Flüssigkeit. Das Ende der Operation ist eingetreten, sobald einige Tropfen Chlorwasser keine Färbung mehr hervorbringen. Die gesuchte Brommenge b ergiebt sich aus der Gleichung

$$b = \frac{Br}{J}\left[\frac{T_2}{T}\,\alpha\,(nt - t_1) - i_1\right],$$

wo T_2 die Anzahl Cubikcentimeter Chlorwasser bezeichnet, welche zur Austreibung des Broms und Jods nöthig war, i_1 das neben dem Brom vorhandene Jod, und die übrigen Zeichen dieselbe Bedeutung haben, wie in der vorhergehenden Gleichung.

§ 37. *Auffindung des Rb, Cs und Tl.* Um die geringsten Spuren von Rubidium, Cäsium und Thallium zu entdecken, werden bei Mangel an Material die zur Brom- und Jod-Bestimmung benutzten Mutterlaugen mit dem Filtrat von der borsauren Magnesia vereinigt, concentrirt und durch Platinchlorid in der Kälte gefällt. Nach 24 Stunden wird der entstandene Niederschlag in einer Platinschale 30 Mal mit wenig Wasser, welches den immer geringer werdenden Niederschlag eben bedecken muss, ausgekocht, indem man jedesmal die noch heisse Lösung ohne Filter durch Decantation entfernt. Der in den Flüssigkeiten der 30 Auskochungen entstandene Niederschlag wird nochmals in der eben beschriebenen Weise behandelt und der dadurch erhaltene schwerlösliche, blassgelbe Rückstand mit dem ersten Auskochungsrückstand vereinigt. Während der Auskochungen prüft man den Rückstand von Zeit zu Zeit vor dem Spectralapparat am Platindraht, wobei sich, wenn Cäsium und Rubidium vorhanden sind, die Spectren dieser Substanzen immer reiner und deutlicher zeigen. Ist Thallium vorhanden, so zeigt sich dieses bei ein oder der anderen Probe während der fortgeschrittenen Auswaschungen durch seine charakteristische

Linie. In Rückständen der ersten und letzten Auskochungen beobachtet man die Thalliumlinie gewöhnlich nicht.

§ 38. *Bestimmung des Li.* Zur Lithionbestimmung kann eine besondere Portion Wasser, oder bei Mangel an Material auch das Filtrat von dem zur Rubidium- und Cäsiumnachweisung verwandten Platin-Niederschlage benutzt werden, nachdem man, wie bei der Alkalien-Bestimmung gezeigt, durch Wasserstoff das Platin aus der Lösung metallisch abgeschieden hat. Man kocht mit einem Ueberschuss von Barytwasser, fällt aus der filtrirten Flüssigkeit Baryt, Kalk etc. mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, filtrirt wieder, verdampft das Filtrat zur Trockenheit und erhitzt den Rückstand bis zur Entfernung aller Ammoniaksalze. Ist, wie fast immer, noch viel Chlornatrium zugegen, so kann man die Masse in Wasser lösen, mit Salzsäure schwach ansäuern und verdampfen, bis eine bedeutende Quantität Chlornatrium auskrystallisirt ist. Man sammelt dieses auf einen Trichter, lässt die Mutterlauge so vollständig wie möglich abtropfen, wäscht 3 bis 4 mal mit kaltem Wasser, worauf man das Eindampfen der Mutterlauge sowie der Waschwasser wiederholt, bis eine hinreichende Menge Chlornatrium entfernt ist. Jetzt wird ganz zur Trockenheit verdampft, über freiem Feuer erhitzt, bis alle Feuchtigkeit vertrieben ist, dann der Rückstand mit absolutem Alkohol abgerieben, in einen Kolben gebracht und einige Zeit digerirt, während man ab und zu umschüttelt. Der Alkohol wird dann auf ein Faltenfilter abgegossen, der Rückstand im Kolben mit einer neuen Portion Alkohol geschüttelt, durch Eintauchen in heisses Wasser erwärmt, der Alkohol wieder abgegossen und dieses noch drei- bis sechsmal wiederholt. Aus den vereinigten Filtraten wird der Alkohol bis auf einen kleinen Rest abdestillirt; dieser letztere unter Wasserzusatz in einer Platinschale verdampft und die trockene Masse zur Zerstörung der organischen Substanzen schwach geglüht. Der Rückstand wird nach dem Lösen in Wasser uud Salzsäure mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak behandelt und die Operationen so lange wiederholt, als noch durch die letzteren Reagentien ein Niederschlag entsteht; man hat dabei keine Fällung von kohlensaurem Lithion zu befürchten, da das Lithion aus mässig concentrirten kochsalzhaltigen Lösungen durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt wird. Um das Kochsalz aus dem von Ammoniaksalzen durch Glühen befreiten, unreinen Chlorlithium möglichst zu entfernen, wird das Ausziehen der stark ge-

trockneten Masse mit absolutem Alkohol so lange wiederholt, bis eine unwägbare Probe des Alkoholrückstandes keine deutliche Flammenreaction auf Lithion mehr zeigt. Die nach dem Verdampfen des alkoholischen Auszugs zurückbleibende Masse wird genau wie bei der Alkalienbestimmung durch Befeuchten mit Salzsäure, Erhitzen bis zum beginnenden Glühen auf ein constantes Gewicht gebracht, dann in Wasser gelöst und die Flüssigkeit, deren Gesammtgewicht ermittelt ist, vermittels der Gewichtsbürette in drei Theile getheilt.

Im ersten Theile bestimmt man, wie oben angegeben, Kali als Kaliumplatinchlorid und Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia; auch hier ist keine Fällung von phosphorsaurem Lithion zu befürchten, die nur dann entsteht, wenn die Flüssigkeit erhitzt oder abgedampft wird; im zweiten Theile wird das Chlor als Chlorsilber bestimmt, während der dritte Theil als Reserve bleibt.

Es sei

A das Gewicht des Chlorlithiums sammt den beigemengten Chlorüren des Natriums, Kaliums und Magnesiums,

B das Gewicht des A entsprechenden Chlorplatinkaliums,

C das Gewicht der A entsprechenden pyrophosphorsauren Magnesia,

D das Gewicht des A entsprechenden Chlorsilbers,

l das gesuchte in A enthaltene Gewicht des Chlorlithiums,

so ist

$$l = \frac{D - \frac{Ag + Cl}{Na + Cl} A + \frac{(Ag + Cl)(Ka - Na)}{(Pt + Ka + 3\,Cl)(Na + Cl)} B}{\frac{Ag + Cl}{Li + Cl} - \frac{Ag + Cl}{Na + Cl}}$$

$$- \frac{\frac{2\,(Ag + Cl)(Mg - Na)}{(2\,Mg + Ph + 7\,O)(Na + Cl)} C}{\frac{Ag + Cl}{Li + Cl} - \frac{Ag + Cl}{Na + Cl}}$$

oder

$$l = 1{,}0822\,D - 2{,}6523\,A + 0{,}17498\,B - 0{,}52807\,C.$$

§ 39. *Bestimmung von NH_3 und NO_5.* Die Menge Ammoniak und Salpetersäure, die das Mineralwasser enthält, wird in ein und derselben Portion des Wassers bestimmt. Gewöhnlich genügen dazu 500 bis 800 gr. Man giesst das Wasser durch einen Trichter mit

langer Röhre in eine untubulirte Retorte, Fig. 2, deren Hals in der Mitte an einer Stelle durch Einfallenlassen vor der Glasbläserlampe etwas verengt ist, fügt dann concentrirte kalte salpeterfreie Kalilösung, die ungefähr 20 gr. zuvor geglühtes Aetzkali enthält, hinzu und zieht den Trichter vorsichtig, ohne dass der Hals der Retorte benetzt wird, heraus. Die Retorte wird nun, mit aufwärts gerichtetem Halse über einem anfangs schwachen, später etwas lebhafteren Kohlenfeuer erhitzt und das Destillationsproduct durch die abwärts geführte Glasröhre b, an deren unteres Ende ein Kautschukventil befestigt ist, in abgekühlter titrirter Schwefelsäureflüssigkeit von bekanntem Säuregehalt aufgefangen. Ist fast die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt, so dampft man das Destillat im Wasserbade bis zu einem kleinen Volumen ein und bestimmt den Gehalt desselben an noch vorhandener freier Schwefelsäure abermals durch Titration. Nennt man

t die Anzahl Cubikcentimeter der zur Aufnahme der Destillationsproducte benutzten Säureflüssigkeit,

α das Gewicht der in einem Cubikcentimeter derselben enthaltenen wasserfreien Schwefelsäure,

t_1 die durch Titriren mit Natronlösung in Cubikcentimetern gefundene Menge der im Destillat unneutralisirt gebliebenen wasserfreien Schwefelsäure,

a das Gewicht des zu bestimmenden im Wasser enthaltenen Ammoniaks, so ist

$$a = \frac{NH_3}{SO_3} \alpha (t - t_1)$$

oder

$$a = 0{,}42603 \, \alpha (t - t_1).$$

Um die Salpetersäure zu bestimmen, bringt man in den in der Retorte bleibenden Rückstand von der Ammoniakbestimmung, nachdem man denselben über freiem Feuer noch weiter concentrirt hat, 4 bis 6 Zink-Eisenspiralen (erhalten durch Umwickeln eines Glasstabes mit aufeinandergelegten blanken Zink- und Eisenstreifen), deren Oberfläche man kurz vorher durch verdünnte Salzsäure und darauf folgendes Waschen mit destillirtem Wasser vollständig gereinigt hat. Der Hals der Retorte (Fig. 2) ist jetzt von a bis c mit Glasstücken anzufüllen, damit bei dem während des ersten Aufkochens stattfindenden sehr starken Schäumen desto sicherer ein Ueberspritzen von Kalitröpfchen vermieden wird. Man stellt darauf den Apparat wieder

wie bei der Ammoniakbestimmung auf und lässt den sich bald entwickelnden Wasserstoff 12 Stunden lang aus dem Kautschukventil in eine vorgelegte Flüssigkeit von bekanntem Schwefelsäuregehalt eintreten. Nach dieser Zeit erhitzt man die Retorte im Wasserbade, bis die Wasserstoffentwickelung aus dem Inhalt derselben aufgehört hat, was je nach der Concentration der Aetzkalilösung nach zwei bis drei Stunden der Fall ist, fügt dann zum Inhalt der Retorte, indem man den Kork bei a (Fig. 2) öffnet, etwa eine Maassflasche voll frisch destillirten, kalten, ammoniakfreien Wassers und erhitzt über Kohlenfeuer, bis wieder wenigstens ungefähr die Hälfte des Retorteninhalts in die titrirte Säure überdestillirt ist. Es ist nöthig, nach Beendigung der Operation die Reaction der oberen Glasstückchen im Retortenhalse mit rothem Lackmuspapier zu prüfen. Reagirt das anhängende Wasser dort alkalisch, so muss die ganze Reihe der Operationen von der Ammoniak-Bestimmung an wiederholt werden. Haben t, t_1 und α dieselbe Bedeutung wie im vorhergehenden Versuch, so beträgt das im Mineralwasser vorhandene Gewicht wasserfreie Salpetersäure

$$s = \frac{NO_5}{SO_3} \alpha (t - t_1)$$

oder

$$s = 1{,}351 \alpha (t - t_1).$$

§ 40. *Nachweisung des As, Sb u. Sn.* Zur Auffindung geringer Spuren von Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink und Titan wendet man am besten Quellenabsätze an. Eine Quantität derselben wird, nachdem sie so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Chlorreaction mehr zeigt, getrocknet, in einem Porzellantiegel mit dem doppelten Gewichte Kalisalpeter gemengt und geschmolzen. Der filtrirte wässrige Auszug der Schmelze wird mit Schwefelsäure zur Vertreibung der Salpetersäure etc. eingedampft, mit Wasser wieder verdünnt und nach längerem Kochen mit schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit Schwefelkaliumlösung übergossen und die filtrirte Lösung mit einem grossen Ueberschuss an schwefliger Säure auf 1/3 ihres Volumens eingedampft. Der entstandene schwefelreiche Niederschlag enthält das Antimon und Zinn, die davon abfiltrirte Flüssigkeit das Arsenik; alle drei werden am sichersten und einfachsten durch Flammenreactionen erkannt.

§ 41. *Nachweisung von Pb, Bi u. Cu.* Eine andere Portion Schlamm wird mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockenheit verdampft, mit Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag wird zur Zerstörung der organischen Substanzen mit rauchender Salpetersäure oxydirt, mit Kali neutralisirt, mit Schwefelkalium ausgezogen und das Filtrat durch schweflige Säure nochmals auf Arsen, Antimon und Zinn geprüft. Das vom Schwefelkalium nicht Gelöste wird in der gewöhnlichen Weise durch Lösen in Salpetersäure, Versetzen mit Schwefelsäure u. s. w. auf Blei, Wismuth und Kupfer untersucht, wobei noch die geringsten Spuren von Wismuth nach der Reduction des Metalls im Kohlenstäbchen durch die Reaction mit Zinnchlorür und Aetznatron erkannt werden können.

§ 42. *Nachweisung von Mn, Co, Ni u. Zn.* Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag untersucht man in bekannter Weise nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse auf Mangan, Kobalt, Nickel und Zink. Bei Gegenwart von sehr viel Eisen kann man Spuren von Nickel und Kobalt auch in der Weise erkennen, dass man das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage, bis der Schwefelwasserstoff völlig ausgetrieben ist, kocht, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit frisch gefälltem, kein Kobalt und Nickel enthaltenden Schwefelmangan kocht. Der so entstehende Niederschlag ist auf Kobalt und Nickel zu untersuchen.

§ 43. *Nachweisung von Sr, Ba u. Ti.* Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird, wie bekannt, auf schwefelsauren Strontian und Baryt untersucht; die dabei erhaltene, in Salzsäure unlösliche Kieselsäure wird mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt und der darin unlösliche Theil mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufgeschlossen und auf Titansäure in bekannter Weise untersucht.

3. Berechnung der Analyse[1]).

§ 44. *Zusammenstellung der Versuche.* Zur Berechnung der Analyse schreitet man erst nach Vollendung sämmtlicher analytischer Arbeiten. Es ist jedoch sehr zweckmässig, schon während der Ausführung der Versuche die in den aliquoten Theilen gefundenen Nieder-

[1]) Als Beispiel ist ein gemischtes Mineralwasser gewählt, in welchem alle wichtigeren in Mineralwassern vorkommenden Verbindungen vertreten sind.

schläge auf 10000 Theile Wasser zu übertragen und die direct gefundenen sowohl, wie die auf 10000 Theile Wasser berechneten Niederschläge in tabellarischer Form, wie Tabelle B u. C zeigt, übersichtlich zusammenzustellen. Die letzten Columnen dieser Tabellen enthalten die 10000 gr. Mineralwasser entsprechenden Bestimmungen.

§ 45. *Versuche auf reine Niederschläge berechnet.* Man berechnet nun zunächst, wie es oben bei jeder der einzelnen Bestimmungen angegeben ist, aus diesen unreinen Niederschlägen die Gewichte der reinen und stellt sie, wie in Tabelle D geschehen, übersichtlich zusammen.

§ 46. *Controle.* Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich eine Controle für die Bestimmung der Schwefelsäure, des Kalks, Strontians, der Magnesia, des Natrons und des Kalis. Die Summe der für diese Körper im löslichen und unlöslichen Theil gefundenen Zahlen müssen nämlich den bei den Gesammtbestimmungen erhaltenen Zahlen nahezu gleich sein, wie Columne IV und V der Tab. D zeigt. Ergeben sich grosse Differenzen, so müssen die betreffenden Versuche wiederholt werden.

Columne VI enthält die Mittelwerthe der mehrfach ausgeführten Bestimmungen, die der weiteren Berechnung zu Grunde zu legen sind. Die dem löslichen und unlöslichen Theile des Mineralwassers zukommenden Antheile dieser Mittelwerthe berechnet man den direct gefundenen proportional. Es sei a das im löslichen Theile, b das im unlöslichen Theile gefundene Gewicht eines Niederschlags, M der aus mehreren Versuchen berechnete in Columne V aufgeführte Mittelwerth von a + b, so erhält man die dem Mittelwerthe M in Col. VI entsprechenden Antheile des löslichen und unlöslichen Theils a_1 und b_1 aus der Gleichung:

$$\frac{a}{a+b} M = a_1 \qquad \frac{b}{a+b} M = b_1.$$

§ 47. *Ausgleichung der Beobachtungsfehler.* Columne II_a u. II_b der Tabelle E enthält diese Mittelwerthe sämmtlicher Bestimmungen des löslichen und unlöslichen Theils des Mineralwassers nach Säurebestimmungen und Basenbestimmungen geordnet. In der ersten Columne sind die *einem* Aequivalent Säure oder *einem* Aequivalent Basis entsprechenden chemischen Formeln der zu bestimmenden Säuren und Basen verzeichnet.

§ 48. *Weitere Controle.* Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich abermals eine Controle für die Bestimmungen des löslichen Theils: Dividirt man die Zahlen der Columne II durch die numerischen Werthe jeder der ihnen zukommenden chemischen Formeln in Col. I_a, so erhält man die Zahlen der Col. III, welche die einzelnen Bestimmungen in Bruchtheilen von Aequivalenten ausdrücken. Die Summe dieser Bruchtheile, die den einzelnen Säurebestimmungen entsprechen, einerseits und die Summe der einzelnen den Basenbestimmungen zukommenden Aequivalentbrüche andererseits müssten gleich sein, wenn alle Versuche fehlerlos gewesen wären. Columne IV_a enthält diese beiden Summen S und S_1, deren Differenz mithin einen Maassstab für die Genauigkeit der Versuche giebt.

Der in dieser Differenz ausgedrückte, von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern der einzelnen Bestimmungen herrührende Fehler wird am Zweckmässigsten auf die einzelnen Beobachtungen nach einem Ausgleichungsprincipe vertheilt, das sich auf folgende Betrachtung stützt: Während man von den Wägungsfehlern, welche als verschwindend klein gegen die übrigen Beobachtungsfehler betrachtet werden müssen, ganz absehen kann, ist die Hauptquelle der Versuchsfehler in den Verlusten und Ueberschüssen zu suchen, welche durch die nicht völlige Unlöslichkeit der Fällungen herbeigeführt werden. Da die erste Bedingung für gut ausgeführte analytische Arbeiten die ist, dass nahezu ein und dasselbe Verhältniss zwischen der Masse der Fällungs- und Auswaschungsflüssigkeiten einerseits und der Masse der von diesen zu trennenden Niederschläge andererseits bei kleinen wie grossen Fällungen möglichst innegehalten werde, so ist es angezeigt, die Grösse der zu erwartenden Beobachtungsfehler dem Gewicht des Niederschlags proportional zu setzen, indem man auf die keiner Schätzung fähige Verschiedenheit der Fehlergewichte verschieden zusammengesetzter Niederschläge keine Rücksicht nimmt.

Es seien a, b, c . . . die zur Berechnung der Säuren in Col. III_a Tab. E zusammengestellten Aequivalentbrüche; a_1, b_1, c_1 . . . dieselben in Col. III_a den Basen entsprechenden Werthe, S die Summe der ersteren, S_1 die Summe der letzteren Werthe und ε der den einzelnen Werthen anhaftende wahrscheinlichste Fehler, so hat man

$$1) \ldots a\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)+b\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)+c\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)+\ldots$$

$$=a_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)+b_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)+c_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)+\ldots.$$

also

$$\frac{\varepsilon}{a}=\frac{S_1-S}{S_1+S}.$$

Aus den Zahlen der Columne III_a folgt für $\frac{\varepsilon}{a}$ der Werth

0,00244462.

Columne V_a enthält die mit Hülfe dieses Werthes nach Gleichung 1) ausgeglichenen Zahlen der Columne III_a.

Sie werden der späteren Berechnung der im Mineralwasser anzunehmenden Salze zu Grunde gelegt.

Für die Niederschläge des unlöslichen Theils (Tab. E b.) ergeben sich bezüglich der Controle und Ausgleichung der gefundenen Werthe besondere Schwierigkeiten: Die mit Basen verbundene Kohlensäure wird nämlich beim Abdampfen des Mineralwassers durch die in Lösung befindliche Kieselsäure ausgetrieben und durch diesen Verlust bewirkt, dass die Niederschläge der Basenbestimmungen denen der Säurebestimmungen nicht mehr äquivalent sind, die Aequivalentsumme der letzteren vielmehr bei gut ausgeführten Analysen etwas zu gross gegen die der ersteren ausfällt, wie Columne IV_b zeigt. Muss man aus diesem Grunde auf eine schärfere Controle verzichten, so ist auch für die Ausgleichung der Beobachtungsfehler eine gleiche Sicherheit wie bei den Niederschlägen des löslichen Theils nicht vorhanden. Es bleibt daher nur übrig, die Kieselsäure als in der freien Kohlensäure des Mineralwassers aufgelöst zu betrachten, ihr Aequivalent einfach unter den Säureäquivalenten zu streichen und für das gefundene Kohlensäureäquivalent eine Zahl zu substituiren, durch welche eine Gleichheit der Aequivalentsummen der Säuren- und Basenniederschläge hergestellt wird, wie es in Col. V_b Tab. E geschehen ist.

§ 49. *Berechnung der Salze.* Löst man N Salze, welche z. B. n_6 verschiedene Basen und n_5 verschiedene Säuren enthalten, in Wasser auf, so können sich diese N Salze zu $n_6 n_5$ — N Salzen umsetzen. Ueber die Frage, ob die ursprünglichen N Salze sich in der Lösung als solche erhalten, oder ob sie sich zu jenen $n_6 n_5$ — N Salzen

umsetzen, ob alle oder welche dieser möglichen Salze in der Lösung sich finden, kann, so weit unsere Kenntnisse bis jetzt reichen, weder der Versuch noch die Theorie Aufschluss geben. Eine Folge dieser Ungewissheit ist es, dass bei Mineralwassern ein und dieselbe Zusammensetzung durch ganz verschiedene Salze ausgedrückt werden kann und auch ausgedrückt zu werden pflegt, dass es z. B. in der Willkür des Beobachters liegt, in ein und demselben Mineralwasser anzunehmen entweder schwefelsaures Natron und Chlormagnesium oder schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium, oder endlich alle diese vier Salze. Durch diese Unbestimmtheit ist gegenwärtig eine Vergleichung der Zusammensetzung verschiedener Mineralwasser für den Arzt fast unmöglich gemacht. Es erscheint daher als dringendes Bedürfniss, ein Princip, wenn auch nur ein hypothetisches, aufzustellen, durch welches eine Vergleichung verschiedener Mineralwasser in Beziehung auf deren Salze ermöglicht wird.

Man erreicht diesen Zweck, wenn man Säuren und Basen im Mineralwasser in der Weise zu Salzen gruppirt annimmt, wie diese Salze bei der Concentration ihrer Lösung durch freiwillige Verdunstung bei einer ein für allemal angenommenen Temperatur[1]) je nach dem Löslichkeitsgrade aller denkbar vorhandenen Salze der Reihe nach für sich auskrystallisiren würden.

Um nach diesem Principe aus den Aequivalentbrüchen der Columne V_a Tab. E die Salze im löslichen Theile des Mineralwassers zu bestimmen, muss man daher die Löslichkeit aller theoretisch darin annehmbaren Salze kennen. In Verbindung befinden sich nach Col. I_a 5 Säuren und 7 Basen, welche sich also zu 35 Salzen zusammengruppiren lassen. Enthielte das Wasser Baryterde, so würde diese mit den vorhandenen 5 Säuren noch weitere 5 Salze bilden können und dann im Ganzen 40 Salze möglich sein. Ausser den 5 zu diesen 40 Salzen verbindbaren Säuren tritt in dem löslichen Theile des Abdampfungsrückstandes alkalischer Mineralwasser noch Kohlensäure und zwar ausschliesslich neben Kali, Natron und Ammoniak auf. Es sind dann ausser jenen 40 Salzen noch drei mehr, also im Ganzen 43 Salze denkbar. Diese Salze sind in der folgenden Tab. A in der Ordnung ihrer zunehmenden Löslichkeit zusammengestellt:

---

[1]) Als solche habe ich 15° C. gewählt.

Tabelle A.

Gewichtstheile Salz in 100 Gewichtstheilen bei 15° C. gesättigter wässeriger Lösung.

BaO, SO_3	0,005	$SrCl$	40,0
SrO, SO_3	0,018	LiO, NO_5	40,4
CaO, SO_3	0,205	$CaCl$	40,6
BaO, NO_5	7,6	$LiCl$	43,1
$NaO, 2\,CO_2$	8,6	NH_4Br	44,7
KaO, SO_3	9,4	$NaBr$	46,1
NaO, SO_3	11,9	$SrBr$	49,9
$NH_4O, 2\,CO_2$	14,3	MgO, NO_5	50,0
$KaO, 2\,CO_2$	18,3	$BaBr$	50,6
KaO, NO_5	21,1	CaO, NO_5	53,3
$KaCl$	25,0	NH_4O, NO_5	55,0
$BaCl$	25,8	$CaBr$	58,0
NH_4Cl	26,3	KaJ	58,1
NH_4J	31,4	MgJ	59,8
NH_4O, SO_3	33,0	LiJ	61,1
MgO, SO_3	33,7	$LiBr$	62,3
NaO, NO_5	34,0	NaJ	63,0
LiO, SO_3	34,5	SrJ	63,6
SrO, NO_5	34,8	BaJ	66,5
$NaCl$	35,9	$MgCl$	66,6
$MgBr$	36,0	CaJ	66,7
$KaBr$	38,0		

Das im untersuchten Mineralwasser auftretende, nach Tab. A schwerlöslichste Salz ist SrO, SO_3; man berechnet daher zuerst den in 10000 gr. Wasser enthaltenen schwefelsauren Strontian, indem man den Aequivalentbruch des Chlorstrontiums Tab. E V_a mit dem Aequivalent des schwefelsauren Strontians multiplicirt.

$$0{,}0002142 \cdot (Sr + S + 4\,O) = 0{,}019694 \text{ gr.};$$

0,0002142 Aequivalente Chlorstrontium sind aber
0,0002142 Aequivalenten schwefelsauren Baryts
äquivalent, bleiben daher noch zur Verwendung von dem bei der Analyse gefundenen schwefelsauren Baryt

$$0{,}0178997 - 0{,}0002142 = 0{,}0176855 \text{ Aequivalente,}$$

vom Chlorstrontium aber

$$0{,}0002142 - 0{,}0002142 = 0,$$

also nichts mehr zur Verwendung übrig.

Das nächst schwerlösliche Salz ist nach Tabelle A der schwefelsaure Kalk.

Man hat daher nach Tab. E V_a für die in 10000 gr. Mineralwasser enthaltene Menge schwefelsauren Kalk

$$0{,}0122105 \cdot (Ca + S + 4\,O) = 0{,}830802 \text{ gr.}$$

und an noch disponibelem schwefelsauren Baryt

$$0{,}0176855 - 0{,}0122105 = 0{,}0054750 \text{ Aequivalente.}$$

Das nächst schwerlösliche Salz ist schwefelsaures Kali. Der Aequivalentbruch für das Chlorplatinkalium 0,0208966 ist grösser als 0,0054750 d. h. als der noch disponibele Aequivalentbruch des schwefelsauren Baryts; die Schwefelsäure reicht daher nicht hin, alles vorhandene Kali zu sättigen. Die noch disponibelen Aequivalente 0,005475 schwefelsaurer Baryt entsprechen aber 0,005475 Aeq. Chlorplatinkalium und eben so viel Aequivalenten schwefelsauren Kalis. Man hat daher für das schwefelsaure Kali

$$0{,}005475 \cdot (Ka + S + 4\,O) = 1{,}48028 \text{ gr.};$$

bleibt an disponibelem schwefelsauren Baryt

$$0{,}005475 - 0{,}005475 = 0,$$

mithin nichts mehr übrig.

Der jetzt noch zu verwendende Aequivalentbruch Chlorplatinkalium ist aber

$$0{,}0208966 - 0{,}005475 = 0{,}0154216.$$

Das nächst schwerlösliche Salz nach Tab. A würde KaO, SO_3 sein, welches aber nicht in Betracht kommt, da keine Schwefelsäure mehr zur Verwendung vorhanden ist; es folgt also zunächst salpetersaures Kali, welches daher in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden Salze aus dem Aequivalentbruche der Salpetersäure berechnet wird. Fährt man fort, auf diese Art sämmtliche im löslichen Theile des Mineralwassers anzunehmende Salze zu berechnen, wobei als Controle für die Berechnung der Umstand dient, dass die letzte Differenz der successiv zur Verwendung kommenden Aequivalentbrüche 0 werden muss, so erhält man für die angenommenen 10000 gr. Mineralwasser im löslichen Theile desselben

SrO, SO_3	0,01969	gr.
CaO, SO_3	0,83082	»
KaO, SO_3	1,48028	»
KaO, NO_5	0,17150	»
KaCl	1,02411	»
NH_4Cl	0,07063	»
NaCl	24,27570	»
MgBr	0,05345	»
LiCl	0,05252	»
MgJ	0,01307	»
MgCl	0,01794	»

Der lösliche Theil der Mineralwässer enthält bisweilen, wie auch im vorliegenden Falle, Spuren von Thallium, Cäsium und Rubidium, die zu gering sind, um quantitav bestimmt werden zu können. Sie bilden mit den in dem Mineralwasser auftretenden 5 Säuren $3 \times 5 = 15$ Salze. Welche von diesen 15 Salzen die schwerlöslichsten sind, ist noch unbekannt. Vermuthlich werden es die Chlorverbindungen sein. Man wird diese Stoffe daher vorläufig als solche oder allgemein als Spuren von Thallium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen aufführen können.

Was die Vertheilung der Basen und Säuren des unlöslichen Theils zu Salzen anbelangt, so sind dabei folgende Betrachtungen maassgebend: Es kommen darin vor, wenn man Kieselsäure und die vorhandenen Spuren von Thonerde als in der freien Kohlensäure aufgelöst betrachtet, an Säuren nur Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure, sowie an mit jenen verbundenen Basen nur Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Magnesia und die Oxydule des Mangans und Eisens.

Da die borsaure Magnesia von allen borsauren Salzen die schwerlöslichste Verbindung ist, so nimmt man die Borsäurespuren als an Magnesia gebunden an. Ebenso wird man die vorhandenen Spuren von Phosphorsäure als dreibasisch phosphorsauren Kalk bildend annehmen können, da die Lösungen der kohlensauren und schwefelsauren Salze von Strontian und Kalkerde, ja selbst von Baryterde noch von phosphorsaurem Natron getrübt werden. Es bleibt dann nur noch Schwefelsäure und Kohlensäure zu vertheilen. Da die zweifachkohlensauren Salze der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, sowie des Eisenoxyduls und Manganoxyduls weit löslicher sind

als die schwefelsauren Salze des Kalks und Strontians, so berechnet man den Strontian und Baryt als schwefelsaure Salze und nimmt die noch übrige Schwefelsäure als mit Kalk verbunden an. Es bleiben dann noch Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul, die mit der allein noch disponibelen Kohlensäure sich als zu zweifachkohlensauren Salzen verbunden ergeben.

Man berechnet alle diese Salze ebenfalls aus den respectiven Aequivalentbrüchen der Niederschläge Tab. E Col. V_b, indem man von den schwerlöslichsten zu den leichtlöslicheren Salzen fortschreitend wie bei dem löslichen Theil in folgender Reihenfolge die Vertheilung vollführt:

MgO, BO_3
$3CaO, PhO_5$
SrO, SO_3
CaO, SO_3
$CaO, 2\,CO_2$
$MgO, 2\,CO_2$
$FeO, 2\,CO_2$
$MnO, 2\,CO_2$.

Die sich bei der Berechnung ergebende letzte Differenz der Aequivalentbrüche wird hier nicht gleich 0, sondern im vorliegenden Falle + 0,000310.

Dieses hat seinen Grund in dem Umstande, dass nicht *ein*, sondern *drei* Aequivalente Kalk als mit Phosphorsäure verbunden angenommen sind. Daher musste die bei der Rechnung sich ergebende Differenz zweimal so gross sein als der Aequivalentbruch des Phosphorsäureniederschlags, nämlich

$$2 \times 0{,}000155 = 0{,}000310.$$

Die Rechnung giebt nach Tab. E Col. V_b folgende Salze für den unlöslichen Theil der Abdampfung:

MgO, BO_3	0,04387
$3\,CaO, PhO_5$	0,02403
SrO, SO_3	0,05018
CaO, SO_3	0,29978
$CaO, 2\,CO_2$	2,70840
$MgO, 2\,CO_2$	0,45325
$FeO, 2\,CO_2$	0,03771
$MnO, 2\,CO_2$	0,02423.

Die Kohlensäure, welche in den einfach kohlensauren Salzen enthalten ist, pflegt unter der Bezeichnung «ganz gebundene Kohlensäure», die in den Bicarbonaten mehr als in jenen enthaltene «halbgebundene», und die gesammte Kohlensäure weniger der ganz- und halbgebundenen «freie Kohlensäure» genannt zu werden.

Die Gesammtkohlensäure beträgt nach § 31 Tab. D mit Berücksichtigung des Rückstands in der Flasche 2,61595 gr.

Zieht man davon die ganz- und halbgebundene Kohlensäure der eben berechneten kohlensauren Salze, welche 2,00085 gr. beträgt, ab, so ergiebt sich für die freie Kohlensäure 0,6151 gr.

Durch Auskochen des Mineralwassers[1]) erfährt man die Menge des absorbirten Gases, dessen Zusammensetzung man dann durch eine Analyse bestimmt.

Wenn sich die frei aufsteigenden und absorbirten Gase der Quelle, was sehr oft der Fall ist, im statischen Gleichgewicht befinden, so erhält man dieselbe Zusammensetzung der absorbirten Gase durch Rechnung aus der Volumzusammensetzung des frei in der Quelle aufsteigenden Gases.

Es seien in der Volumeneinheit des frei aufsteigenden Gases enthalten

v Volumina Kohlensäure,
v_1 Volumina Sauerstoff,
v_2 Volumina Stickstoff;

es seien ferner die der Quellentemperatur entsprechenden Absorptionscoefficienten dieser drei Gase a, a_1, a_2[2]), so erhält man für die in der Volumeneinheit des Wassers absorbirten Gase u, u_1, u_2

$$u = \frac{av}{av + av_1 + av_2}$$

$$u_1 = \frac{av_1}{av + av_1 + av_2}$$

$$u_2 = \frac{av_2}{av + av_1 + av_2}$$

Es ergab der Versuch für die in der Quelle *frei aufsteigenden* Gase die Volumenzusammensetzung in der Volumeneinheit:

---

[1]) Gasometrische Methoden. p. 17.

[2]) Nur bei Mineralwässern, welche verdünnt genug sind, um noch zum Trinken verwendbar zu sein, können die Absorptionscoefficienten des reinen Wassers denen des Mineralwassers ohne erheblichen Fehler substituirt werden.

Kohlensäure	0,0626	$= v$
Sauerstoff	0,0106	$= v_1$
Stickstoff	0,9268	$= v_2$
	1,0000.	

Man erhält daher, wenn

$$a = 0{,}90140$$
$$a_1 = 0{,}02838$$
$$a_2 = 0{,}01392,$$

für die Volumenzusammensetzung des *im Wasser absorbirten* Gases in der Volumeneinheit des Wassers

Kohlensäure	0,81028	$= u$
Sauerstoff	0,00434	$= u_1$
Stickstoff	0,18538	$= u_2$
	1,0000.	

Bezeichnet man der Reihe nach die specifischen Gewichte der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs mit

$$s = 1{,}5202$$
$$s_1 = 1{,}1056$$
$$s_2 = 0{,}9713,$$

so geben die Producte su, $s_1 u_1$, $s_2 u_2$ die relative Gewichtszusammensetzung der im Wasser absorbirt enthaltenen Gase, nämlich

Kohlensäure	1,23179
Sauerstoff	0,00480
Stickstoff	0,18006.

Da nun nach der eben angestellten Betrachtung die freie und halbgebundene Kohlensäure, welche durch Auskochung von 10000 gr. Wasser erhalten werden, 1,6155 gr. wiegen, die vorstehenden Zahlen aber das relative Gewichtsverhältniss der in diesen ausgekochten Gasen enthaltenen Bestandtheile ausdrücken, so sind in 10000 Theilen des Wassers dem Gewichte nach enthalten

freie Kohlensäure	0,6151
Sauerstoff	0,0063
Stickstoff	0,2362.

Als Endresultat der Analyse ergiebt sich daher, wenn man die im löslichen und unlöslichen Theile gemeinschaftlich vorkommenden Bestandtheile zusammenfasst, folgender Gehalt an Bestandtheilen in 10000 Gewichtstheilen Wasser:

Zweifach kohlensaurer Kalk	2,708
Zweifach kohlensaure Magnesia	0,453
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,038
Zweifach kohlensaures Manganoxydul	0,024
Schwefelsaurer Strontian	0,079
Schwefelsaurer Kalk	1,131
Schwefelsaures Kali	1,480
Salpetersaures Kali	0,172
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk	0,024
Borsaure Magnesia	0,044
Chlornatrium	24,276
Chlorkalium	1,024
Chlorammonium	0,071
Chlorlithium	0,053
Chlormagnesium	0,018
Brommagnesium	0,053
Jodmagnesium	0,013
Freie Kohlensäure	0,615
Sauerstoff	0,006
Stickstoff	0,236
	32,509.

Fortsetzung der Tabelle B.

Verwandtes Mineralwasser.	Elemente des Versuchs.	Gefundene Substanz.	Auf 10000 Mineralwasser berechnet.
		J.	
15000.	$T = 94,1$ $T_1 = 142,6$ $\alpha = 0,005017$ $n = 1$ $t = 48,1$ $t_1 = 33,9$	0,01799 J.	0,01197 J; entsprech. 0,02217 AgJ § 35.
		Br.	
987,0	$T = 97,4$ $T_2 = 10,9$ $\alpha = 0,005017$ $n = 1$ $t = 49,2$ $t_1 = 34,1$ $i_1 = 0,0011812$	0,0046 Br.	0,04659 Br; entspr. 0,109491 AgBr § 36.
		HN_3.	
835,5	$\alpha = 0,004$ $t = 10,00$ $t_1 = 8,90$	0,001875 NH_3.	0,02244 NH_3 § 39.
		NO_5.	
835,5	$\alpha = 0,004$ $t = 11,50$ $t_1 = 10,08$	0,007674 NO_5.	0,09185 NO_5 § 39.
		Fe_2O_3.	
4240,0	$\alpha = 0,000502$ $t = 8,9$	0,00447 Fe_2O_3.	0,01996 Fe_2O_3 § 3.

Tabelle C. Trennung im löslichen und unlöslichen Theil.

		Davon abgewogene Portionen	Niederschlag mit Verunreinigungen.	Aus Niederschlag noch erhalten.	Dieselben Niederschläge auf 100000 Wasser berechnet.	
Abgedampftes Mineralwasser. 4683,35	**In Wasser löslicher Theil.**					
	Erhaltene Lösung. 90,2148	12,5590 gab	0,1365 BaO, SO_3		2,09362 BaO, SO_3 § 10.	
		14,7298	4,7491 $AgCl$	0,0017 AgJ; 0,0084 $AgBr$	62,10630 $AgCl$ § 16.	0,02217 AgJ § 35.; 0,10949 $AgBr$ § 36.
		11,8271	0,0215 CaO	0,0013 $2MgO, PhO_5$; 0,0009 $SrCl$	0,350172 CaO § 11.	0,02117 $2MgO, PhO_5$ § 14.; 0,01494 $SrCl$ § 14.
			0,0039 $2MgO, PhO_5$	0,0009 CaO	0,063579 $2MgO, PhO_5$ § 12.	0,01465 CaO § 15.
		4,2366	0,5730 $NaCl$ u. $KaCl$	0,1100 $KaCl, PtCl_2$; 0,0012 $2MgO, PhO_5$; 0,0012 $LiCl$	26,0530 $NaCl$ u. $KaCl$ § 17.	5,00145 $KaCl, PtCl_2$ § 17.; 0,05456 $2MgO, PhO_5$ § 17.; 0,05239 $LiCl$ § 38.
	In Wasser unlöslicher Theil					
	Beim Auflösen in Salzsäure		0,3978 CO_2		0,84939 CO_2 § 20.	
			0,1405 SiO_2		0,30001 SiO_2 § 21.	
	Anhängsel aus Platinschale und Flaschen	Beim Lösen in HCl	0,0034 SiO_2		0,00726 SiO_2 § 19.	
		Im Filtrat der mit NaO, CO_2 gefällten Lösung	0,0008 BaO, SO_3		0,00171 BaO, SO_3 § 19.	
			0,0017 $2MgO, PhO_5$		0,00363 $2MgO, PhO_5$ § 19.	
	Erhaltene Salzsäurelösung 104,572	Davon abgewogene Portionen 34,1481	0,0881 BaO, SO_3		0,57606 BaO, SO_3 § 22.	
		40,2791	0,0021 Mn_3O_4		0,01164 Mn_3O_4 § 26.	
			0,0014 Al_2O_3		0,00776 Al_2O_3 § 25.	
			0,0032 Fe_2O_3		0,01774 Fe_2O_3 § 24.	
			0,0750 $2MgO, PhO_5$[1])	0,0006 CaO	0,41576 $2MgO, PhO_5$ § 27.	0,00333 CaO § 27.
			0,2239 CaO	0,0041 $2MgO, PhO_5$; 0,0069 $SrCl$	1,24165 CaO § 27.	0,02273 $2MgO, PhO_5$ § 27.; 0,03815 $SrCl$ § 27.
			0,0031 $2MgO, PhO_5$[2])		0,017185 $2MgO, PhO_5$ § 23.	

[1]) Magnesiabestimmung. [2]) Phosphorsäurebestimmung.

Tabelle D. Von den Verunreinigungen befreite Niederschläge.

I	II a) Löslicher Theil.	III b) Unlöslicher Theil.	IV Summe a + b	V Directe Gesammtbestimmungen.	VI Mittelwerthe.
SiO_2		0,30726		0,30806	0,30766
CO_2		0,85081		2,61595	
BaO, SO_3	2,0936	0,57777	2,67137	2,66970	2,67053
AgCl	61,9746			62,0997	62,0371
Br				0,04659	
J				0,01197	
BoO_3				0,02789	
NO_5				0,09185	
$2MgO, PhO_5$ [1]		0,01719			
CaO	0,34742	1,21183	1,55925	1,50218	1,53071
SrCl	0,01494	0,03815	0,05309	0,06746	0,06027
$2MgO, PhO_5$ [2]	0,05765	0,43235	0,49000	0,50230	0,49615
LiCl				0,05239	
NaCl	24,4696			23,9635	24,2165
$KaCl, PtCl_2$	5,0015			5,1724	5,08695
NH_3				0,02244	
Fe_2O_3		0,01774		0,01996	0,01885
Mn_3O_4		0,01164			
Al_2O_3		0,00776			

[1]) Zur Bestimmung der PhO_5.
[2]) Zur Bestimmung der MgO.

Tabelle E. Fehlerausgleichung der Versuche.

a) Löslicher Theil.

	I_a	II_a	III_a	IV_a	V_a	
Zur Bestimmung der Säuren.	BaO, SO_3	2,09294	0,01794356		0,0178997	
	$AgCl$	62,03710	0,43261600		0,4315584	
	Br	0,04659	0,00058274	0,45293633 = S	0,0005813	0,4518290
	J	0,01197	0,00009436		0,0000941	
	NO_5	0,09185	0,00169967		0,0016955	
Zur Bestimmung der Basen.	$NaCl$	24,21650	0,41388660		0,4148984	
	$KaCl, PtCl_2$	5,08695	0,02084560		0,0208966	
	CaO	0,34106	0,01218070		0,0122105	
	$SrCl$	0,01696	0,00021366	0,45072721 = S_1	0,0002142	0,4518290
	$^1/_2$ $(2MgO, PhO_5)$	0,05837	0,00105076		0,0010533	
	$LiCl$	0,05239	0,00123299		0,0012359	
	NH_3	0,02244	0,00131690		0,0013201	

b) Unlöslicher Theil.

	I_b	II_b	III_b	IV_b	V_b	
Zur Bestimmung der Säuren.	BaO, SO_3	0,57759	0,00495190		0,004952	
	SiO_2	0,30766	0,0101639			
	CO_2	0,85081	0,0386732	0,054743	0,045784	0,0516900
	BoO_3	0,02789	0,00079914		0,000799	
	$2MgO, PhO_5$	0,01719	0,00015487		0,000155	
Zur Bestimmung der Basen.	CaO	1,18964	0,0424872		0,042487	
	$SrCl$	0,04331	0,0005457		0,000546	
	$^1/_2$ $(2MgO, PhO_5)$	0,43778	0,0078808	0,0516894	0,007881	0,0516900
	$^1/_2$ (Fe_2O_3)	0,01885	0,0004713		0,0004713	
	$^1/_3$ (Mn_3O_4)	0,01164	0,0003044		0,0003045	
In Kohlensäure gelöst.	Al_2O_3	0,00776				

Anhang A.

Verzeichniss der an die Quelle zu transportirenden Gegenstände.

1. Ungebrauchte Weinflaschen für 15 bis 20 Liter Wasser; vier derselben enthalten den für Versuche an der Quelle nöthigen Vorrath von destillirtem Wasser. Eine grössere Korbflasche, 10 bis 15 Liter Wasser fassend. Zwei Flaschen von 1,5 bis 2 Liter Inhalt für die Gesammtkohlensäure-Bestimmung. Kleine Medicingläser, zwei von je 90 bis 100 Cbc., zwei von je 30 Cbc. Inhalt zum Aufsammeln der Gase.

2. Neue gutschliessende Körke nebst Blattkautschuk und feinstem Siegellack zum Verschliessen der Flaschen, Kautschukschläuche, Bindfaden, Ligaturdraht, Korkzieher, Drahtdreieck mit Drahtnetz, Kochgestell, Spirituslampen, Löthrohr, Korkfeilen, Glasfeile, Drahtzange, Scheere, Korkmesser, Hammer, Nägel, Quetschhähne, Filtrirpapier, Gummietiquetten zum Signiren, Handtuch etc.

3. Maassflasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel von genau bestimmtem, etwa 600 Cbc. betragendem Inhalt. Zwei Stöpselflaschen von ungefähr 500 Cbc., ein Maasscylinder von 500 Cbc., drei Bechergläser von 400 bis 500 Cbc. Inhalt, 2 Gay-Lussac'sche Büretten, grosse und kleine Glastrichter, Porzellanschalen, Glasstäbe, Glasröhren.

4. Eine Flasche mit einem mindestens vier Wochen alten Gemisch von

1 Theil krystallisirtem Chlorcalcium,
5 Theilen destillirtem Wasser,
10 Theilen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gewicht.

Genau titrirte Lösung von Jod in Jodkalium. Frische titrirte Lösung von übermangansaurem Kali.

Verdünnte reine Schwefelsäure, Essigsäure, Bleizucker-Lösung, Chlorcalciumlösung, Kalihydrat, Stärke, rothes und blaues Lackmuspapier, Brennspiritus.

5. Zwei genau calibrirte Thermometer.

6. Apparat zum Auskochen der Gase (gasometrische Methoden p. 16).

Anhang B.

Angewandte Aequivalentzahlen.

Ag	107,90	Fe	~~28,02~~ [56]	Na	23,05
Al	~~13,70~~ [27]	Fl	19,00	O	~~8,00~~ [16]
Ba	~~68,60~~ [137]	H	1,00	Ph	31,00
Bo	10,90	J	126,85	Pt	~~98,50~~ [197]
Br	79,95	Ka	39,15	Rb	85,40
C	~~6,00~~ [12]	Li	7,03	S	~~16,04~~ [32]
Ca	~~20,00~~ [40]	Mg	~~12,00~~ [24]	Si	~~14,20~~ [28]
Cl	35,46	Mn	~~27,57~~ [55]	Sr	~~43,92~~ [87]
Cs	133,00	N	14,04		

In der Berechnung vorkommende Logarithmen.

log Ag	2,0330214	log MgBr	1,9635517
log AgCl	2,1564280	log MgCl	1,6763277
log Al_2O_3	1,7109631	log MgO	1,3010300
log BaO, SO_3	2,0668475	log MgO, BoO_3	1,7395723
log BoO_3	1,5428254	log MgO, $2CO_2$	1,8061800
log Br	1,9028185	log MgO, NO_5	1,8694664
log CaO	1,4471580	log 2MgO, PhO_5	2,0453230
log CaCl	1,7439799	log $^1/_2$(2MgO, PhO_5)	1,7442930
log CaO, $2CO_2$	1,8573325	log MgO, SO_3	1,7784407
log 3CaO, PhO_5	2,1903317	log Mn_3O_4	2,0596013
log CaO, S_2O_2	1,8812705	log MnO, $2CO_2$	1,9007494
log CaO, SO_3	1,8327643	log N	1,1473671
log CaS	1,5567848	log NaCl	1,7672301
log CO_2	1,3424227	log NaO, $2CO_2$	1,8753507
log C_2H_4	1,2041200	log NaO, NO_5	1,9298785
log CsCl	2,2264968	log NaO, SO_3	1,8518085
log Fe	1,4474681	log NH_3	1,2314696
log Fe_2O_3	1,9033071	log NH_4Cl	1,7201593
log FeO, $2CO_2$	1,9031985	log NH_4O, SO_3	1,8134475
log FeS	1,6440445	log NO_5	1,7327153
log HS	1,2314696	log O	0,9030900
log J	2,1032905	log RbCl	2,0822826
log KaCl	1,8727970	log SiO_2	1,4800069
log KaCl, $PtCl_2$	2,3874432	log SrCl	1,8997111
log KaO, NO_5	2,0051376	log SrO	1,7153347
log KaO, SO_3	1,9404667	log SrO, SO_3	1,9635990
log LiCl	1,6282867		

Die nach den erörterten Methoden bisher ausgeführten, in Tab. F und G zusammengestellten Analysen Badischer Mineralwasser führen, wenn die darin anzunehmenden Salze nach dem oben aufgestellten Principe berechnet werden, zu folgender naturgemässen Eintheilung:

I. Kalte, alkalische, eisenhaltige, kohlensäurereiche Quellen mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt:

Petersthal 1. Salzquelle, 2. Petersquelle, 3. Sophienquelle;

Antogast 4. Badequelle, 5. Antoniusquelle, 6. Trinkquelle;

Freyersbach 7. Gasquelle, 8. Untere Quelle, 9. Schwefelquelle;

Oppenau 10. Sauerquelle beim Traubenwirthshaus.

II. Alkalische, eisenhaltige, kohlensäurearme Thermen mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt:

Sulzbach 11.

III. Kalte, nicht alkalische, eisenhaltige, kohlensäurereiche Wasser mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt:

Rippoldsau 12. Badequelle, 13. Josephsquelle, 14. Wenzelsquelle, 15. Leopoldsquelle, 16. Prosperschachtsquelle;

Griesbach 17. Trinkquelle, 18. Antoniusquelle, 19. Neue schwächer fliessende Quelle, 20. Neue stärker fliessende Quelle, 21. Badequelle.

IV. Kaltes, nicht alkalisches, eisenhaltiges, kohlensäurearmes Wasser mit vorwiegendem Glaubersalz- und Kochsalzgehalt:

Grenzach 22.

V. Salzarme, nicht alkalische, schwach eisenhaltige, kohlensäurearme Thermen mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt:

Badenweiler Therme 23.

VI. Nicht alkalische, schwach eisenhaltige, kohlensäurearme Thermen mit vorwiegendem Kochsalzgehalt:

Rothenfels 24. Elisabethquelle;

Säckingen 25. Schwächere Quelle, 26. Wärmere Quelle;

Baden 27. Brühquelle, 28. Fettquelle, 29. Judenquelle, 30. Hauptquelle, 31. Höllenquelle, 32. Ungemachquelle, 33 Murquelle, 34. Büttquelle;

Hubbad 35.

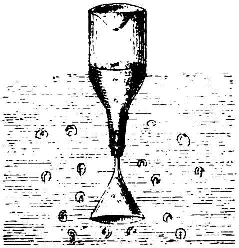
Erlenbad 36.

VII. Kalte, kohlensäurearme Schwefelwasser:

Langenbrücken 37. Schwefelquelle, 38. Waldquelle.

termination

Fig. 1.



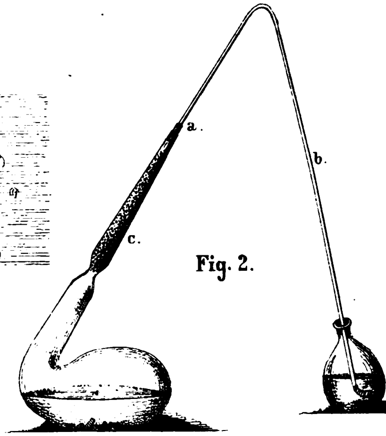


Fig. 2.

Fig. 3.

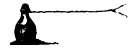


Fig. 4.

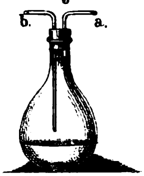


Fig. 5. 1/3 n. Gr.

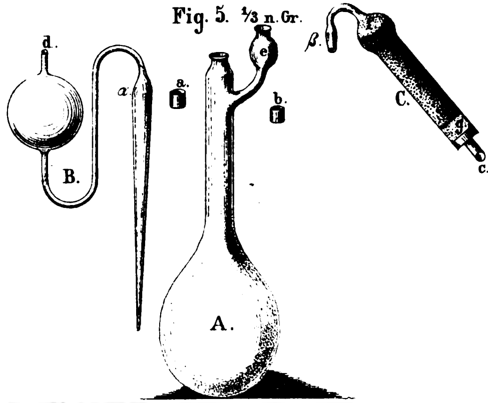


Fig. 6.



Geograph. Anst. v. Wagner & Debes, Leipzig.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei.